D. NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

**

EDITURA TEHNICĂ

Prof. Dr. doc. DUMITRU NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

VOL. II

NEMETALE

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1972

Cartea constituie volumul II al Tratatului de chimie anorganică, elaborat în trei volume, care prezintă dezvoltat materialul chimiei anorganice la nivel superior.

Volumul al doilea se ocupă de nemetale, începînd cu grupa zero și terminînd cu grupa a patra principală a sistemului periodic.

În cadrul fiecărei grupe se tratează elementele respective, combinațiile lor cu hidrogenul, oxigenul, halogenii și cu alte elemente, se descriu proprietățile fizice și chimice, proprietățile fiziologice, indicîndu-se și întrebuințările. Se ține seama în prezentare de ultimile rezultate obținute în domeniul structurii combinațiilor anorganice, de clase noi de compuși cu importanță tehnică și științifică (heterocicluri, polimeri anorganici, compuși organici ai elementelor etc.).

Tratatul se adresează inginerilor din industrie și cercetare, chimiștilor din producție, celor din universități, profesorilor de chimie și doctoranzilor care se interesează de problemele chimiei anorganice la nivel superior.

Tratatul poate fi utilizat pentru aprofundarea cunoștințelor și dezvoltarea lor de către studenții facultăților de chimie sau ai altor facultăți în care se studiază această disciplină.

De asemenea lucrarea poate fi considerată ca un material valoros în realizarea sarcinilor de perfecționare continuă, de reciclare postuniversitară.

Control științific: prof. **Marieta Brezeanu**
Redactor: ing. **Greta Ferenbac**
Tehnoredactor: **Theodor Ivan**
Coperta: **Ștefan Pîrîu**

CUPRINS

1

GRUPA ZERO. GAZELE RARE

H. Cavendish (1785) a supus descărcărilor electrice un amestec de aer și oxigen în contact cu o soluție de hidroxid alcalin într-un tub de sticlă, pe o cuvă de mercur. Azotul se combină cu oxigenul formîndu-se oxid de azot, care apoi trece în dioxid de azot. În mediu alcalin rezultă azotiți și azotați. H. Cavendish a eliminat apoi excesul de oxigen cu polisulfură de potasiu. După aceste operații a rămas un reziduu care nu se absorbea, egal cu 1/120 din volumul de aer inițial. Evident, era vorba de argon. Descoperirea a rămas nevalorificată mai mult de un secol.

Măsurînd densitatea azotului atmosferic, lord J. W. Rayleigh (1892) a constatat că aceasta este cu 0,1 % mai mare decît a celui obținut din combinații. Un litru de azot atmosferic cîntărește 1,2572 g iar un litru de azot preparat din combinații cîntărește 1,2511 g. Există deci o diferență la zecimala a treia. Faptul a fost interpretat în sensul existenței în azotul atmosferic a unui gaz mai greu. Lord J. W. Rayleigh a eliminat azotul din aerul atmosferic prin metoda lui H. Cavendish iar W. Ramsay l-a eliminat folosind magneziul încălzit la roșu. În anul 1894 ei au anunțat existența în aer a unui gaz nou în proporție de 1 %. Datorită inerției chimice, acest gaz a fost numit argon (α = fără, *ergon* = = energie). Descoperirea a fost numită „triumful zecimalei a treia".

J. Janssen (1868) a descoperit în protuberanțele solare o nouă linie galbenă D_3 în vecinătatea liniilor D_1 și D_2 (dubletul sodiului). După alte observații asemănătoare, G. Rayet (1869) a presupus că această nouă linie aparține unui nou element, pentru care Ed. Frankland și J. N. Lockyer (1869) au propus numele de heliu (*elios* = = soare). William Ramsay și lord J. W. Rayleigh (1895) l-au descoperit într-un minereu uranifer, cleveit. W. Ramsay, P. Th. Cleve și N. A Langlet (1895) au demonstrat pe cale spectrală identitatea gazului cu a celui din cromosferă. W. Ramsay și M. W. Travers (1900) l-au separat din aerul lichid.

Inerţia chimică, proprietăţile spectrale, tentativele nereuşite de fracţionare, raportul căldurilor specifice (1,66, W. Ramsay) atestă că este vorba de două elemente distincte, monoatomice, pentru care densitatea furniza maselor atomice 4 şi 40.

Pornind de la aceste date W. Ramsay (1898) a presupus că gazele respective, împreună cu altele, constituie o nouă familie a sistemului periodic plasată între halogeni şi metalele alcaline: grupa elementelor zerovalente (tabelul 1).

Tabelul 1. **Proprietăţi ale gazelor inerte**

Elementele	Simbolul	Z	A	r, Å	Proporţia în aer % vol.	Izotopi naturali	Greutatea l	Valenţă
Heliu	He	2	4,003	1,79	0,00046	4, 3	0,17848	0
Neon	Ne	10	20,183	1,60	0,00161	20, 21, 22	0,8990	0
Argon	Ar	18	39,944	1,91	0,93270	36, 38, 40	1,7837	0
Kripton	Kr	36	83,7	1,97	0,00011	78, 80, 82, 83, 84, 86	3,736	0
Xenon	Xe	54	131,3	2,18	0,00001	124, 126, 128, 129, 130–132, 134, 136	5,891	0
Radon	Rn	86	222	—	—	219, 220, 222	9,96	0

În urma unor cercetări întreprinse asupra aerului atmosferic W. Ramsay şi M. Travers (1898) au separat prin evaporarea lentă a aerului lichid două gaze mai grele decît argonul: kriptonul (*Kriptos* = ascuns) şi xenonul (*Xenos* = străin), iar prin distilarea argonului lichid au separat neonul (*Neos* = nou). Toate cele trei gaze aveau spectre caracteristice.

Se consideră gaze rare, inerte, nobile sau monoatomice, cele şase elemente: heliu, neon, argon, kripton, xenon şi radon.

În scoarţa pămîntului, după cum a arătat F. W Aston (1926), sînt de un milion de ori mai rare decît elementele cu număr atomic vecin, iar abundenţa lor în aer se poate vedea din tabelul 1 (A. Lepape – 1926). Astfel se justifică denumirea de gaze rare.

Gazele rare formează o familie omogenă, caracterizată printr-o mare inerţie chimică. Aceasta se explică prin existenţa unui strat electronic exterior saturat. Heliul posedă un strat *K*, ocupat cu doi electroni, iar la celelalte elemente stratul exterior conţine opt electroni. Primele cinci elemente sînt stabile, pe cînd radonul rezultat în procesul de dezintegrare a radiului, se dezintegrează la rîndul său, trecînd în radiu A (viaţa medie = 3,82 zile). Configuraţia electronică a acestor elemente se poate reprezenta prin formula generală ns^2, np^6 şi este dată în tabelul 2. Gazele inerte sînt incolore şi inodore. Radonul ca şi radiul are o culoare albastră din cauza luminiscenţei sale. Unele proprietăţi fizice sînt trecute în tabelul 3. Densitatea, temperatura de fierbere, temperatura de topire şi solubilitatea cresc pe măsură ce creşte numărul atomic. Electronii periferici

ai gazelor inerte formează ansambluri foarte stabile. Perturbaţiile slabe cu o variaţie mică de energie, datorită agitaţiilor termice, provoacă topirea sau vaporizarea. Forţele van der Waals de atracţie cresc cu dimensiunile norului de electroni. Deci, la creşterea numărului atomic, octetul este din ce în ce mai puţin legat de nucleu, mişcările electronilor mai uşoa-

Tabelul 2. **Configuraţia electronică a gazelor inerte**

Elementele	K	L		M			N				O			P		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d
Heliu	2															
Neon	2	2	6													
Argon	2	2	6	2	6											
Kripton	2	2	6	2	6	10	2	6								
Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				
Radon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	

Tabelul 3. **Proprietăţi fizice ale gazelor rare**

Proprietăţi	Heliu	Neon	Argon	Kripton	Xenon	Emanaţie
Densitatea (faţă de aer)	0,1380	0,683	1,387	2,841	4,448	—
Punctul de fierbere, °C	−268,78	−245,83	−185,75	−153	−107	− 63
Punctul de topire, °C	−272,1	−248,49	−189,15	−156,5	−111,4	(−120)
Raportul căldurilor specifice $\frac{C_p}{C_v}$	1,66	1,64	1,68	1,69	1,67	
Solubilitatea[1]	0,0096	0,022	0,057	0,11	0,24	0,52
Potenţialul de ionizare, eV	24,47	21,47	15,68	13,94	12,06	10,70
Linii spectrale, Å	5876	5873	6932	5871	4671	
Polarizabilitatea, $10^{24} \cdot cm^3$	0,20	0,394	1,65	2,54	4,11	—
Temperatura critică, °K	5,3	44,5	150,8	210,7	289,8	377,5
Presiunea critică, atm	2,3	27,8	48	54,3	58,2	62

[1] Volumul de gaz într-un volum de apă la 0°C

re şi mai uşor de armonizat cu cele ale atomilor vecini, de unde rezultă o stabilitate mai mare a stărilor solidă şi lichidă.

Solubilitatea gazelor rare creşte cu numărul atomic. Solubilitatea în apă scade cu temperatura. Solubilitatea în lichidele organice creşte cu temperatura. Faptele se explică prin caracterul puternic asociat al apei la temperatura joasă şi prin tendinţa de a forma hidraţi cristalizaţi cu gazele rare. Indicele de refracţie creşte la gazele rare pe măsura creşterii masei atomice. Astfel pentru $\lambda = 4799,8$ Å se obţine: $n_{He} = 35,04 \cdot 10^{-6}$; $n_{Ne} = 67,31 \cdot 10^{-6}$; $n_{Ar} = 283,82 \cdot 10^{-6}$; $n_{Kr} = 431,81 \cdot 10^{-6}$ şi $n_{Xe} = 712,85 \cdot 10^{-6}$.

Gazele inerte ocupă o poziţie specială în sistemul periodic. Avînd valenţa zero, ele reprezintă grupa zero. Pentru acest motiv ele sînt clasificate de unii autori la începutul sistemului periodic. Grupa elementelor zerovalente poate fi introdusă în sistem tot atît de bine după halogeni. În acest caz, gazele reprezintă grupa a VIII-a principală.

Din raportul căldurilor specifice se trage concluzia că toate aceste gaze sînt monoatomice. Cu toate acestea s-au putut pune în evidenţă, pe cale spectroscopică, molecule ca: He_2, HHe, HeNa etc. Acestea însă nu pot fi considerate ca molecule, în adevăratul sens al cuvîntului. Distanţa care separă aceşti atomi este foarte mare şi forţele de legătură sînt foarte slabe, de tip van der Waals. Aceluiaşi tip de forţe se datoreşte faptul că aceste gaze se lichefiază la o temperatură foarte joasă.

Căldurile de topire ale gazelor inerte sînt foarte mici (0,0033 kcal/atom-g pentru heliu la —270°C şi 0,265 kcal/atom-g pentru argon la —180°C). Căldurile de vaporizare (0,022 kcal/atom-g pentru heliu la —270°C şi 1,50 kcal/atom-g pentru argon la —180°C) sînt de asemenea foarte mici. Acestea reflectă faptul că forţele de atracţie dintre atomii gazelor inerte trebuie să fie foarte slabe.

Se ştie că forţele chimice care acţionează între atomii neutri scad exponenţial cu distanţa. La distanţe de ordinul a 3—6 Å nu mai au practic nici un rol. La aceste distanţe apar forţe de atracţie de altă natură, care scad cu distanţa după legea $1/R^7$. Energia potenţială de atracţie este proporţională cu $-1/R^6$. Aceste forţe se transformă la distanţe mici în forţe de repulsie. Este vorba deci de forţele van der Waals de interacţiune moleculară. Ele pot duce la formarea unor compuşi de atomi şi molecule fără valenţe libere, slab legaţi. Energia de legătură a acestor compuşi este de ordinul unor zecimi sau sutimi de electron-volt.

Energia de coeziune în lichide se datoreşte tot unor forţe intermoleculare. Energia de interacţiune într-un lichid se evaluează din căldura de vaporizare din care se scade lucrul mecanic de dilatare la vaporizare. Căldura de vaporizare precum şi căldura de sublimare a unor cristale moleculare arată că forţele de coeziune sînt mici faţă de cele chimice.

Căldura de sublimare, în kcal, calculată experimental pentru unele reţele cristaline moleculare este dată în tabelul 4, din care se observă că forţele de coeziune van der Waals sînt foarte slabe.

Interacțiunea de dispersie, care reprezintă o atracție, crește cu polarizabilitatea atomilor sau moleculelor neutre. Este deci de așteptat ca formarea unor combinații prin forțe J.D. van der Waals de dispersie să devină din ce în ce mai posibilă în cazul gazelor inerte, pe măsură ce se trece de la heliu spre xenon.

Datorită simetriei lor mari, atomii gazelor nobile au momentul de dipol egal cu zero, motiv pentru care nu se poate imagina între ei o interacțiune de dipol sau chiar cuadrupol.

Posibilitatea de formare a unor compuși ai gazelor inerte a fost infirmată pe baza unor considerații termochimice asupra căldurii de formare. Pe baza legii lui G. H. Hess se pot calcula în mod aproximativ căldurile de formare ale unor compuși ai gazelor nobile. Pentru exemplificare se calculeză căldura de formare a clorurii de neon.

Procesul de formare poate fi condus pe două căi. Energia de formare este aceeași indiferent de calea utilizată. Pentru a evita măsurarea directă a căldurii de formare a clorurii de neon care nu se formează, se folosește o cale ocolită, în care sînt implicate variații de energie pentru care există informații.

Stadiile celei de-a doua căi sînt : disocierea moleculei de clor gazos în atomi, ionizarea atomilor gazoși de neon și transformarea lor în ioni, captarea electronilor de atomii de clor și transformarea lor în ioni, reacția ionilor gazoși și transformarea lor într-o substanță cristalină solidă. Pentru primele trei stadii, valorile energiilor sînt cunoscute. Pentru ultimul stadiu energia se poate aprecia numai orientativ. Deoarece volumul ionului

Tabelul 4. **Căldura de sublimare**

Substanța	Căldura de sublimare, kcal/ atom · g	
	calculată	observată
Ne	0,47	0,59
N_2	1,64	1,86
Ar	2,08	2,03
CH_4	2,42	2,70

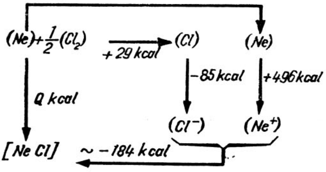


Fig. 1

Ne^+ trebuie să fie apropiat de cel al ionului Na^+ se poate admite că energia de rețea a clorurii de neon este aceeași ca și a clorurii de sodiu. Schema de calcul al ciclului F. Haber – M. Born astfel obținut este dată în fig. 1. Însumarea diferitelor energii din ciclu permite obținerea căldurii de formare a clorurii de neon :

$$\Delta H = Q = -184 - 85 + 496 + 29 \qquad \Delta H = 256 \text{ kcal/mol}$$

Valoarea mare a căldurii de formare a clorurii de neon atestă faptul că ea nu există, întrucît sînt necesare 256 kcal pentru formarea unui mol de clorură de neon.

Întrucît învelişurile electronice ale argonului, kriptonului etc. sînt mai instabile decît al neonului, căldurile de formare ale clorurilor de argon sau de kripton trebuie să fie mai mici: ArCl $\sim$ 126 kcal şi KrCl $\sim$ 59 kcal. Chiar şi aceste date par să indice formarea unor combinaţii ale unor gaze inerte descoperite recent.

Potenţialul de ionizare a gazelor rare furnizează un alt argument pentru inerţia chimică a acestora. Dacă pe cale chimică nu este posibil să se ionizeze un gaz rar, aceasta se poate realiza pe cale fizică. Proiectînd în vaporii monoatomici ai unui gaz rar sau ai altui element un fascicul de electroni se pot expulza uşor electronii exteriori ai atomilor astfel bombardaţi. Experienţa simplă a lui J. Franck şi G. Hertz (1913) a arătat că fasciculul de electroni trebuie să aibă o energie cinetică minimă pentru a putea expulza electronii dintr-un atom printr-un mecanism de natură cuantică. Potenţialul de ionizare creşte cu numărul electronilor expulzaţi.

Ţinînd seama de relaţia între eV şi kcal se poate observa mai bine mărimea energiilor implicate în procesul de ionizare. Potenţialul de ionizare al primului electron al heliului este 24,5 eV. Deci, pentru ionizarea primului electron al heliului este necesară o energie de $24{,}5 \cdot 23 = 563{,}5$ kcal. Această valoare este mult mai mare decît energiile implicate în procesele chimice. Pentru acest motiv, heliul nu formează combinaţii chimice. Un raţionament analog se poate face pentru celelalte gaze inerte.

Faptul că gazele inerte sînt monoatomice este relevat de absenţa spectrelor de bandă (spectre moleculare). Numai heliul, în condiţii speciale de excitare, prezintă un astfel de spectru. Gazele inerte emit prin excitare electrică la presiune redusă (0,1—10 mm Hg) radiaţii care au aspectul unor linii spectrale. Numărul acestor linii creşte pe măsura creşterii numărului de ordine.

Faptul că gazele inerte manifestă o inerţie chimică specială a fost considerat pînă recent ca fiind cea mai importantă caracteristică a lor. Datorită acestei inerţii, ca urmare a lipsei reacţiilor chimice, ele au fost descoperite tîrziu (lord J. W Rayleigh, W. Ramsay — 1894).

Dezvoltarea concepţiilor despre structura atomului (E. Rutherford — 1911, N. Bohr — 1913) şi teoria electronică a legăturii chimice G.N. Lewis — 1916 şi I. Langmuir — 1919) au permis fundamentarea teoretică a inerţiei gazelor rare. În teoria electronică a legăturii chimice se atribuie configuraţiei de octet o stabilitate extremă din care decurge incapacitatea acestor gaze de a forma legături chimice. Pe măsura dezvoltării cunoştinţelor, a devenit clar că teoria octetului nu trebuie luată *ad literam*. Într-adevăr, această configuraţie este foarte stabilă, dar nu este singura stabilă.

Studiind o serie de combinaţii pentru care teoria octetului era infirmată Linus Pauling (1933) a prevăzut şi posibilitatea de existenţă a unor compuşi ai gazelor inerte: H_4XeO_6, Ag_4XeO_6, AgH_3XeO_6, KrF_6, XeF_6, XeF_8. Mult mai tîrziu s-a găsit că heliul poate fi absorbit de cupru, platină, wolfram, paladiu, bismut, fier, iar argonul, kriptonul

şi xenonul formează cu apa, fenolul şi β-hidrochinona asociaţii moleculare de tipul clatraţilor, în care gazul inert este inclus în golurile reţelei cristaline ale acestor compuşi (H. M. Powell — 1948—50, B. A. Nikitin şi M. P. Kovalskaia — 1952). În aceşti compuşi nu este vorba de o legătură chimică propriu-zisă, ci de forţe de tip van der Waals mult mai slabe.

Pare explicabil, avînd în vedere cele spuse despre interacţiunile intermoleculare, ca tocmai aceste gaze mai grele şi mai deformabile să dea atît compuşi de asociaţie cît şi compuşi propriu-zişi.

Studiul spectrelor de linii obţinute prin descărcări electrice atestă existenţa oxidului de kripton şi a oxidului de xenon, deşi nu au fost încă izolaţi (G.D. Cooper, G.C. Gobb şi E.L. Tolnas — 1961).

În mai 1962, N. Bartlett a preparat primul compus chimic al gazelor inerte: hexafluoroplatinatul de xenon $XePtF_6$. În anii următori s-au descoperit o serie de compuşi. Dată fiind această situaţie, R. M. Noyes (1963) a remarcat că numirea de gaze inerte este improprie şi a propus ca ele să fie numite gaze aerogene.

HELIUL

Simbol: He; $Z = 2$; $A = 4$; Masă atomică: 4,0026

Stare naturală. Heliul se găseşte în cromosfera soarelui unde a fost descoperit şi în stelele cele mai calde. În aceste stele el este ionizat şi a putut fi identificat prin spectrul de emisie. Chiar în soare heliul este ionizat. În stelele mai reci, se detectează heliul numai prin spectrul său de absorbţie. Se găseşte de asemenea în unii meteoriţi.

Heliul se găseşte în gazele naturale din pămînt. Conţinutul de heliu nu este constant din cauză că el se mai formează din elementele radioactive. Cantităţile celorlalte gaze reflectă proporţia lor în soare, din care provine pămîntul. Datorită inerţiei lor, cantităţile acestor gaze au variat prea puţin.

Apele termale, apele mărilor, oceanelor, apa rîurilor şi apa de ploaie conţin heliu în anumite proporţii. Heliul a fost găsit în gazele vulcanice, în gazul grisu, în gazele petroliere şi alte gaze naturale (Oklahoma, Kansas, Ohio). Se pare că marea cantitate de heliu pe care solul o cedează anual atmosferei provine din dezintegrările radioactive.

W. Ramsay (1895) a descoperit heliul în cleveit. Apoi a fost găsit într-o serie de minerale ca: monazit, thorianit, gadolinit etc. În universul stelar, heliul ia naştere în conformitate cu ipotezele lui H. Bethe — C. Weizsäcker (1938) şi H. Bethe-C. Critchfield.

Obţinere şi separare. Gazele rare au fost separate iniţial din azotul atmosferic pe cale chimică. Astăzi heliul se separă industrial în S.U.A.

din gazele naturale, iar în Europa din aerul lichid. Separarea gazelor rare între ele se face sub control spectroscopic.

Folosind metoda eudiometrică a lui H. Cavendish, lord J. W. Rayleigh și W. Ramsay (1895), au obținut argonul brut. Aerul, amestecat cu un exces de oxigen, în prezența hidroxidului de potasiu este supus unor puternice descărcări electrice. Se formează oxizi de azot. Hidroxidul de potasiu absoarbe oxizii de azot. Excesul de oxigen este absorbit de cupru la cald.

Se preferă să se absoarbă azotul prin formarea unor azoturi alcaline Me_3N sau alcalino-pămîntoase $Me_3^{II}N_2$. Cu magneziu are loc reacția :

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

În acest sens s-a folosit magneziul încălzit la roșu, într-un circuit închis în care o pompă cu mercur (dispozitivul J.N. Collie — 1889) conducea gazul printr-un tub cu cupru, altul cu pentaoxid de difosfor și altul cu calce sodată. Magneziul a fost înlocuit cu litiu, calce magneziană, carbură de calciu sau un aliaj piroforic al metalelor pămîntoase rare (Mischmetall : 35 % Fe, 65 % metale ceritice). Cu carbura de calciu reacția este :

$$CaC_2 + N_2 = NCNCa + C$$

După eliminarea chimică a oxigenului și azotului din aerul atmosferic W. Ramsay și M. V. Travers (1901) au utilizat metoda distilării fracționate sau condensării fracționate. La temperatura aerului lichid se separă argonul iar la cea a hidrogenului lichid (—252°C), se separă heliul de neon.

Heliul a fost primul produs artificial în cantitate suficientă pentru a-l izola și studia. Iată cîteva reacții nucleare în care acesta apare :

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{1}H = ^{3}_{2}He + ^{4}_{2}He$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}D = ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$^{9}_{4}Be + ^{1}_{0}n = ^{6}_{2}He + ^{4}_{2}He$$

În spațiul interstelar se formează conform ciclului lui H. Bethe-C. Weizsäcker (v. p. 297, Vol. I), în care $^{12}_{6}C$ are rol de catalizator și conform ciclului H. Bethe și C. Critchfield care constă din următoarea succesiune de reacții nucleare :

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{2}_{1}H + e^{-} \quad (10^{4} \text{ ani})$$

$$^{2}_{1}H + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He + h\nu \ (2 \text{ s})$$

$$^{7}_{4}Be + e^{-} \rightarrow ^{7}_{3}Li \ (1 \text{ an})$$

$$^{7}Li + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{4}_{2}He \ (1 \text{ min})$$

$$^{3}_{2}He + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{7}_{4}Be + h\nu \ (3.10^{7} \text{ ani})$$

J. Dewar (1904) l-a separat de neon din gaze naturale bogate în heliu prin sorbţie selectivă la temperaturi joase pe cărbune din nucă de cocos, cărbune activ, chabazit, gel de silice etc. **Heliul** se poate purifica prin scurgere printr-o microfoiţă, întrucît peste punctul de transformare λ este suprafluid.

Metode industriale. Astăzi gazele inerte nu se prepară, ci se extrag din gazele naturale (S.U.A.) sau sînt produşi secundari la distilarea fracţionată a aerului lichid.

Heliul se poate obţine la scară industrială din mineral monazitic, care se găseşte în Brazilia şi India. Din thorianit, monazit, cleveit etc. se extrage prin atacare cu acizi (F. W. Hillebrand — 1890), prin dezagregare în topituri alcaline şi prin încălzire în vid pînă la 1 000°C. Purificarea de CO_2, H_2, O_2, N_2, H_2S, CO, H_2O şi alte gaze rare se realizează prin absorbţia acestora pe substanţe chimic-active, prin descărcări electrice în vapori de metale alcaline sau cu ajutorul unui arc deasupra unei soluţii de hidroxid de potasiu, prin distilarea fracţionată şi difuziune, prin adsorbţie pe chabazit.

Gazele naturale conţin circa 1% heliu, 12—80% azot, metan, etan, propan, butan şi hidrocarburi grele. Cantităţi mici de vapori de apă şi dioxid de carbon sînt eliminate prin absorbţie într-o soluţie de monoetanolamină sau dietilen-glicol. Ultimele resturi de vapori de apă se adsorb pe bauxită activată. Aceşti compuşi se solidifică la răcire.

După această prelucrare preliminară, gazele se răcesc la o temperatură superioară punctului de fierbere al heliului şi inferioară punctului de fierbere al altor compuşi ceea ce permite o separare. Trecînd heliu peste cărbune activ la —180°C se obţine în stare de puritate 99,9%.

Pornind de la cerinţele fizicii nucleare, s-a pus problema separării industriale a izotopului ^3_2He din heliul gazos. A fost presupusă o metodă bazată pe difuziunea termică. J. Franck (1946) a arătat că ^3_2He posedă un spin impar şi ascultă de statistica E. Fermi şi deci nu poate lua, la temperaturi joase, starea de suprafluiditate pe care o poate lua ^4_2He fără spin, care ascultă de statistica D. Bose — A. Einstein. S-au construit aparate de separare bazate pe difuziune termică şi suprafluiditatea ^4_2He.

Proprietăţi fizice. Heliul este un gaz incolor, inodor şi insipid. Punctul de fierbere al heliului la presiunea normală este — 268,944°C, iar punctul de topire nu se cunoaşte. Heliul posedă numărul de ordine 2. Se cunosc trei izotopi cu numere de masă 3,4 şi 6. Abundenţa ^4_2He este aproximativ 100%, cea a ^3_2He este $1{,}3 \cdot 10^{-4}$, iar a ultimului este neestimabilă avînd o perioadă radioactivă de 0,82 s (β^-activ). Acesta este un izotop artificial.

C. A. Reynolds şi colaboratorii (1949) au pus la punct o metodă de separare a izotopilor bazîndu-se pe convecţia internă a unui flux de căldură în amestecul lichid al izotopilor. Ei au reuşit să îmbogăţească heliul gazos şi apoi să separe complet ^3_2He dintr-un amestec în care raportul

$^3_2He/^4_2He = 10^{-2}$. În acest moment se apropie etapa în care prin metodele fizicii nucleare se vor putea prepara cantități mari de diferiți izotopi care vor fi obținuți, în mod comod, în stare pură prin reacții ca de exemplu:

$$^6_3Li + ^1_1H \rightarrow ^3_2He + ^4_2He$$

$$^2_1D + ^2_1D \rightarrow ^3_2He + ^1_0n$$

$$^9_4Be + ^1_0n \rightarrow ^6_2He + ^4_2He$$

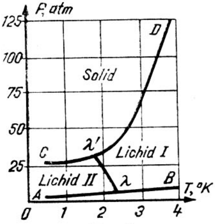


Fig. 2

Heliul a fost ultimul gaz lichefiat (H. Kamerling Onnes, Leida 1908). Heliul lichid este transparent, incolor, foarte ușor și puțin refringent. Diagrama fazelor este dată în fig. 2. Cuba de topire la temperaturi joase pare a deveni paralelă cu axa temperaturilor. Chiar extrapolată se pare că nu taie curba de vaporizare. Cu alte cuvinte, heliul nu are un punct triplu și deci nu poate exista în stare solidă sub presiunea de vapori proprie. Se observă că heliul lichid prezintă două stări separate prin punctul λ (alotropie de specia a doua, alotropie λ). Această alotropie se manifestă prin alura fierberii, discontinuități ale căldurii specifice, căldurii de vaporizare, tensiunii superficiale, viscozității etc. V. H. Keesom (1926) a solidificat heliul lichid comprimîndu-l la 25,3 atm la temperatura de −272,03°C și la 126 atm la temperatura de −268,96°C. Prezența ^3_2He în heliul lichid îi mărește mult presiunea de vapori.

Pentru a interpreta variația viscozității la puntul λ, L. Tisza (1938) și F. London (1938) au admis că heliul lichid II se comportă ca un „gaz degenerat" și ascultă de statistica D. Bose — A. Einstein Atomii heliului II au un conținut mic în energie, se aseamănă cu atomii unui gaz. Heliul II este în stare de suprafluiditate. Izotopii ^3_2He formează un lichid normal ce ascultă de statistica E. Fermi — P. Dirac. Cele menționate explică modul în care se comportă heliul lichid la punctul λ. În stare solidă, heliul are aspect amorf, este incolor și transparent. Cristalizează în rețea hexagonal compactă. Densitatea heliului solid se apropie de a celui lichid și a acestuia de a celui gazos. Densitatea heliului este $0,178467 \pm 12 \cdot 10^{-5}$, ceea ce corespunde la o masă atomică de 4,0024. Heliul difuzează prin sticlă, cuarț, platină și aliaje la temperatură înaltă. Heliul este cel mai puțin stabil dintre gazele rare.

Ca și celelalte gaze rare, heliul este diamagnetic. După G. G. Havens (1933) susceptibilitatea diamagnetică este:

$$\chi_a = -1,906 \cdot 10^6$$

Studiul sorbției (J. W. Mac Bain — 1909) heliului s-a făcut pe cărbune, pe chabazit (zeolit de compoziție $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$) pe gel de silice, pe sticlă, pe metale sau chiar pe unele săruri ca $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ și CsI, în

anumite domenii de temperatură. Chabazitul absoarbe aproape egal cu cărbunele de nucă de cocos neactivat. Fenomenul a fost folosit de G. P. Baxter și H. W. Starkweather (1925) pentru purificarea heliului.

Conductibilitatea heliului I are valori normale. Heliul II posedă o conductibilitate termică de ordinul a 190 cal/grd.cm.s, valoare care este de circa 200 ori mai mare decît a cuprului la temperatura ordinară. Heliul II este un supraconductor termic (W. H. Keesom, A. P. Keesom și B. F. Saris — 1938).

Heliul II are o viscozitate aproape nulă. Heliul II introdus într-un vas J. Dewar special (fig. 3), în compartimentul din mijloc curge pe direcția săgeților pînă la egalarea nivelelor în cele trei vase (efect H. Kamerlingh-Onnes). B. V. Rollin (1936) a admis că vasul este acoperit cu un film (filmul lui Rollin) datorită evaporării foarte rapide. Unii cercetători consideră starea He II ca o a patra stare a materiei.

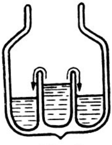


Fig. 3

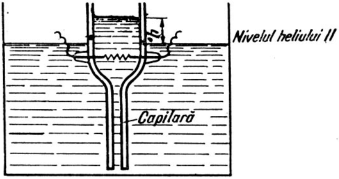


Fig. 4

J. F. Allen și H. Jones (1938) au descoperit efectul „fîntînă" al heliului II care poate fi ilustrat prin fig. 4. La încălzire, nivelul interior se ridică peste nivelul din vas mai mult decît o justifică diferența de densitate datorită diferenței temperaturilor. Cu cît temperatura vasului exterior este mai joasă, denivelarea h este mai mare pentru aceeași cantitate de căldură.

Spectrul de arc al atomului de heliu normal se obține umplînd un tub H. Geissler cu heliu gazos și supunîndu-l unei descărcări electrice. La descărcări condensate se obține spectrul atomului de heliu ionizat He^+ și la mare densitate de curent se obține spectrul de bandă al moleculei He_2.

Spectrul de arc sau de linii al heliului conține linii între 10 800—2 700 Å și 584—508 Å. El constă din două sisteme: sistemul para format din linii simple și sistemul orto format din tripleți. Printre alte ipoteze pentru explicarea spectrului de linii al heliului a existat și aceea că este vorba de două elemente distincte. Astăzi se știe că este vorba de aceiași atomi. În ortoheliu, spinii electronilor sînt orientați antiparalel, iar în paraheliu

spinii electronilor sînt orientați paralel. Deoarece, între aceste stări nu pot avea loc tranziții optice se obțin două sisteme de linii distincte. Liniile ortoheliului sînt formate din singleți deoarece $S = 0$ și multiplicitatea este $2S + 1 = 1$, pe cînd ale paraheliului sînt formate din tripleți, deoarece $S = 1$ și multiplicitatea este $2S + 1 = 2 + 1 = 3$ (fig. 5).

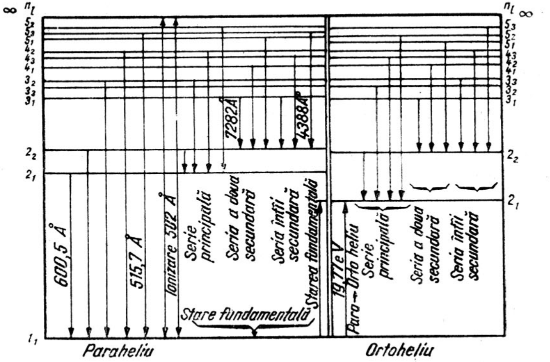


Fig. 5

Spectrul de scînteie al heliului (heliu II) este simplu și a fost observat mai întîi ca un spectru stelar (E. C. Pickering — 1897). Spectrul de bandă descoperit de E. Goldstein și W. E. Curtis (1913) și studiat de o serie de cercetători (C. Weniger, L. Harman — 1948) se datorește moleculei instabile He_2. Nivelele excitate stabile se repartizează în două grupe : o grupă de singleți $^1\Sigma_u$ și $^1\Pi_g$, o grupă de tripleți $^3\Sigma_u$ și $^3\Pi_g$. Presiunea la care se studiază acest spectru este mai mare pentru a putea apărea interacțiunile van der Waals.

Proprietăți chimice. H. von Wartenberg (1907) a presupus existența unor compuși ai heliului cu metale. J. J. Manley (1927) a pretins că se formează compuși cu mercurul de forma : HgHe, $HgHe_2$, care nu au putut fi obținuți de alți cercetători. E. H. Boomer (1925) a indicat un compus cu wolframul He_2W. Formele active ale heliului s-ar datora unui atom hidrogenoid cu electroni expulzați din stratul K.

În descărcări electrice s-a pus în evidență molecula He_2^+ care după L. Pauling ar conține o legătură de trei electroni He...He. Captarea unui electron disociază molecula în atomi. Tot prin descărcări electrice și spectrografie de masă s-au observat ionii moleculă HeH^+ și HeD^+.

După J. U. Beach (1932), ionul moleculă HeH^+ ia naștere în procesul:

$$H_2^+ + He \rightarrow HeH^+ + H$$

Mult mai tîrziu, producînd descărcări electrice la presiune joasă în tuburi cu electrozi metalici H. Damianovich (1928) a arătat că acestea, pot absorbi gazele inerte spre a forma unii compuși definiți Pt_3He, PdHe, FeHe. S-au obținut și alte heliuri cu nemetale și metale, puțin stabile. Din considerații teoretice s-a presupus existența difluorurii de heliu HeF_2. Lipsesc însă date experimentale (G. C. Pimentel și R. D. Spratley — 1963 — 1964).

Recunoașterea heliului. Cea mai sensibilă metodă pentru recunoașterea și determinarea heliului este cea spectrală. Lumina emisă la presiune joasă, sub acțiunea descărcărilor electrice de un tub cu electrozi interni sau externi, este examinată la spectroscop. Au fost propuse și alte metode bazate pe densitate, conductibilitate termică, spectrografia de masă etc.

Întrebuințări. Heliul se folosește pentru reclamele luminoase, în tuburi de descărcare cu tensiune înaltă (cu cădere catodică de circa 100 V). Heliul produce o lumină roz mai mult sau mai puțin clară. Fiind neinflamabil și avînd o densitatea mică, heliul servește la umplerea baloanelor utilizate în meteorologie sau în scopuri militare. În metalurgie servește la sudurile cu arc în atmosferă inertă ale unor metale ca: aluminiu, magneziu etc.

Heliul amestecat cu oxigen se administrează bolnavilor care suferă de plămîni, întrucît datorită difuziunii sale ușoare face ca în alveolele pulmonare să intre mai mult oxigen. Tot un amestec de heliu și oxigen este folosit de scafandri. Termometrul cu heliu este instrumentul principal pentru măsurarea temperaturilor joase. Heliul lichid, cu punct de fierbere $-268{,}944°C$ servește pentru obținerea celei mai joase temperaturi la care se măsoară conductibilitatea electrică (supraconductibilitatea), se fac cercetări magnetice, biologice și chimice.

NEONUL

Simbol: Ne; $Z = 10$; $A = 20$; Masa atomică: 20,183

Stare naturală. Neonul se găsește în stele într-o proporție mai mică decît heliul (L. H. Aller — 1946). Se găsește de asemenea în aerul atmosferic ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$ volume) în apele mărilor, ale rîurilor, oceanelor, în apa de ploaie și în apele termale . În unele gaze petroliere se găsește în cantitate mică. În general, neonul se găsește alături de heliu în cantitate mult mai mică, cu excepția mineralelor radioactive. Se găsește în gazele vulcanice.

Separare. Sursa cea mai importantă de neon este aerul atmosferic. La separarea argonului prin distilare fracționată sau condensare fracționată, după eliminarea chimică a oxigenului la temperatura aerului

lichid, W. Ramsay și M. Travers (1901) au obținut în porțiunile cele mai volatile un amestec de heliu și neon care conținea de trei ori mai mult neon decît heliu. O distilare fracționată la temperatura hidrogenului lichid (—252°C) permite separarea heliului de neon.

Se preferă să se folosească metoda absorbției a lui J. Dewar (1901) pe cărbune de nucă de cocos, la temperatura aerului lichid sau a azotului lichid (—195°C). Se poate folosi o absorbție fracționată pentru a separa neonul de heliu.

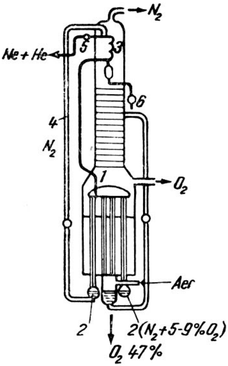


Fig. 6

Industrial, neonul se obține la distilarea aerului lichid în fracțiunea care conține heliu și azot. Pentru a separa neonul, G. Claude (1908) trece amestecul de azot, heliu și neon necondensat în colectoarele *2* printr-un tub *1* (fig. 6) și printr-o coloană *3* răcită cu azot lichid care curge prin conducta *4*. Prin robinetul *5* se culege un amestec de heliu, neon și 50% azot, iar prin robinetul *6* se culege lichidul format.

Din amestecul de azot, heliu și neon se elimină azotul cu magneziu sau calciu sau prin lichefiere sub presiune la temperatura aerului lichid și se absorb gazele pe cărbune de nucă de cocos la presiunea atmosferică, pînă la saturație, într-o butelie metalică plasată în aer lichid. Se creează apoi cu o pompă o presiune de cîțiva centimetrii cînd se elimină tot heliul și o parte din neon. Încălzind butelia se degajă neon 95% și apoi neon pur. Aparatele K. von Linde pot fi și ele adaptate pentru a separa heliul din amestecul respectiv (W. Meissner — 1928).

Proprietăți fizice. Neonul este un gaz incolor, fără gust și fără miros, mai ușor decît aerul. Se poate solidifica la temperatura hidrogenului lichid.

Neonul cu numărul de ordine 10 posedă izotopii cu numărul de masă 18, 19, 20 (90, 92%), 21 (0,257%), 22 (8,82%) și 23. Izotopii neonului, s-au putut separa în mod apreciabil, prin metoda difuziunii prin pereți poroși, folosind cîteva zeci de pompe de difuziune cu mercur. Prin metoda termodifuziunii într-un tub vertical (10 m) răcit la exterior cu apă, prin care trece un fir central de platină, încălzit electric, apare un gradient de concentrație (efect Soret) în urma căruia izotopul ușor se ridică în sus și cel greu se mișcă în jos.

Raportul căldurilor specifice $\gamma = 1{,}642$ arată că este vorba de un gaz monoatomic. Neonul fierbe la —245,99°C și se topește la —248,59°C. Temperatura sa critică este —228,77°C. Susceptibilitatea diamagnetică a neonului este $\chi_a = -6{,}20 \cdot 10^6$ (L. G. Hector — 1924).

Neonul cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate, cu distanța reticulară $a = 4{,}52 \cdot 10^{-8}$ cm.

Spectrul de arc al neonului (Ne I) obținut în tub H. Geissler conține circa 900 linii fine între 500 și 12 000 Å. Cele mai intense linii sînt în regiunea portocalie și roșie a spectrului. În spectrul de scînteie (Ne II) se observă un efect izotopic. Potențialul de ionizare al primului electron al neonului este 21,5 eV.

Proprietăți chimice. Neonul se află în perioada în care valabilitatea regulii octetului este absolută. Este deci puțin probabil să formeze combinații. Bazîndu-se pe teoria orbitalilor moleculari J. H. Waters și H. B. Gray (1936), au arătat că existența tetrafluorurii de neon este puțin probabilă. Totuși s-a presupus existența oxidului de neon format printr-o legătură coordinativă (R. M. Noyes — 1963). Neonul este primul element neradioactiv considerat ca avînd doi izotopi (J. J. Thomson).

Recunoaștere. Neonul se recunoaște pe cale spectrală. F. Paneth și K. Poters (1928) au recunoscut 10^{-9} cm^3 neon. Este caracteristică linia galbenă cu $\lambda = 5852{,}488$ Å. Dozarea neonului se face în principiu după aceleași metode expuse la heliu.

Întrebuințări. Neonul se folosește frecvent în tuburile pentru reclame luminoase (tuburi cu neon). În aceste tuburi, neonul dă o lumină roșie-oranj. Amestecarea cu alte gaze inerte permite schimbarea culorii. În tuburile umplute cu neon iau naștere radiații ultraviolete care produc, cu o substanță de pe pereții tubului (fosfori), lumină apropiată de cea a zilei. Lămpile umplute cu neon amestecat cu argon sau heliu, la presiune redusă (10 mm Hg), servesc ca lămpi de semnalizare, ca indicatori de tensiune și ca redresori.

ARGONUL

Simbol : Ar ; $Z = 18$; $A = 40$; Masă atomică : 39, 948

Stare naturală. Argonul există în aer în proporție de 0,9327% vol. Este cel mai abundent gaz rar în aer (urmat de neon, heliu, kripton, xenon și radon). Fiind un component al aerului el se găsește dizolvat în toate apele.

Gazele care însoțesc izvoarele minerale conțin cantități variabile de argon, între de trei ori în plus sau de trei ori în minus față de cantitatea din aer. Se găsește în gazele vulcanice, în apa de mare. Gazele rare se găsesc în gazul grisu cam în aceeași proporție ca și în aer, cu excepția heliului care este mai abundent. Unele gaze petroliere nord-americane conțin argon.

A fost semnalat în minerale și în roci în proporție foarte mică în raport cu heliul. Izotopul ^{40}Ar este mai abundent, probabil ca urmare a dezintegrării ^{40}K. Argonul a mai fost găsit în sîngele unor animale, în lapte,

în organele unor pești care trăiesc pe fundul mărilor. Acest argon, este în orice caz, de origină atmosferică.

Separare. F. Fischer l-a separat trecînd aerul la 700 — 800°C peste un amestec de carbură de calciu cu 10% clorură de cupru (II). Celelalte gaze sînt absorbite și se obține argon aproape pur. Impuritățile principale ale argonului tehnic sînt azotul și oxigenul. Acestea pot fi separate prin descărcări electrice (F. Schroeter—1949). Celelalte gaze pot fi îndepărtate prin sorbție fracționată la temperaturi convenabile. Se poate folosi, de exemplu, pulbere de titan la 850°C (M. W. Mallett—1950).

Pe scară industrială se extrage din aer, întrucît aerul este sursa cea mai abundentă de argon. Punctul de fierbere normal este —186°C. Acesta este intermediar între acela al azotului și cel al oxigenului. Deci argonul iese din coloana de distilare a aerului lichid însoțind fiecare din cele două gaze.

Pe coloana de distilare se găsește un punct în care amestecul lichid este format din puțin azot, oxigen și 5—10% argon. Din acest punct se scoate lichidul printr-un tub și se introduce în mijlocul altei coloane de distilare prin care circulă oxigen lichid și din care se degajă la partea inferioară azot gazos, iar la cea superioară argon gazos.

Se separă de celelalte gaze prin absorbție și desorbție fracționată pe cărbune. Pentru separarea izotopului ^{36}Ar s-a pus la punct (S.U.A.) o metodă, bazată pe diferențele de viteză de difuziune termică (J. O. Buchanan—1949).

Proprietăți fizice. Argonul este un gaz incolor, fără miros și indiferent din punct de vedere chimic. Se cunosc șapte izotopi ai argonului.

Pentru argon s-a determinat raportul căldurilor specifice la 0 și 1000°C găsindu-se valoarea $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,676$. Din raportul căldurilor specifice se trage concluzia că este un gaz monoatomic. Din tensiunea superficială rezultă că nici argonul lichid nu este asociat. Argonul se lichefiază la —185,87°C și se solidifică la —189,31°C. Cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate cu distanță reticulară $a = 5{,}42$Å.

Solubilitatea argonului în apă este mai mare decît a heliului și a neonului. Coeficientul de solubilitate este 0,0343 la 25°C și 0,0300 la 37°C. Argonul se dizolvă, ca și celelate gaze inerte, în alcool etilic, benzen, ciclohexan. Ca și heliul, argonul este solubil în metale topite și nu este adsorbit sau absorbit.

Cînd gazele rare sînt activate sau ionizate în tuburile de descărcări electrice, electrozii respectivi suferă un fenomen de absorbție, atmosfera din tub dispare și ele nu mai funcționează (efect clean-up). Electrozii respectivi se pulverizează sub acțiunea descărcărilor electrice. Trebuie să lipsească urmele de oxigen sau hidrocarburi. Altfel, filamentele de wolfram se strică, balonul de sticlă se înnegrește.

S-a studiat absorbția acestor gaze pe cărbune de nucă de cocos, pe diferiți cărbuni activați. Gazele sînt cu atît mai puternic absorbite cu cît

sînt mai puţin volatile. Absorbţia creşte considerabil cu scăderea temperaturii şi cu creşterea presiunii gazelor. Argonul este diamagnetic cu susceptibilitatea diamagnetică $\chi_a = 15{,}7 \cdot 10^6$.

Argonul spectral pur se obţine trecîndu-l pe cel tehnic într-o flacără obţinută între electrozii de potasiu în care sînt absorbite toate gazele afară de cele inerte. Argonul posedă linii în ultraviolet, în ultravioletul îndepărtat, în infraroşu şi vizibil. Spectrul argonului constă din 880 linii în regiunea roşie (K. W. Meissner—1926).

Potenţialul de ionizare al primului electron al argonului este 15,70 eV, deci mai mic decît al heliului şi neonului şi mai mare decît al gazelor rare care urmează.

Proprietăţi chimice. W. Ramsay şi lord J. W. Rayleigh (1894) au încercat, fără rezultat, să combine argonul cu oxigenul, clorul şi vapori de apă sub acţiunea scînteilor electrice. De asemenea ei au încercat să-l combine la roşu cu sulful, selenul, sodiul, peroxizii, fără rezultate pozitive.

P. Villard (1896) indicat o combinaţie moleculară între argon şi apă, de compoziţie [illegible] 5,24 H_2O — Ar $\cdot$ 5,5 H_2O la 8°C, căreia R. De Forcrand (1902) i-a măsurat tensiunea de disociere şi a dedus o căldură de formare de circa 14 855 cal. G. Tammann şi G. J. R. Krige (1925) i-a propus formula Ar $\cdot$ (5—6) H_2O, pentru a reprezenta presiunea de vapori.

Hidraţii respectivi se obţin comprimînd argonul amestecat cu o cantitate mică de vapori de apă. Ei se obţin cu atît mai uşor cu cît masa atomică a gazului este mai mare. Comprimarea este cu atît mai puternică cu cît gazul este mai uşor. Pentru argon la 0°C sînt necesare 150 atm. Pentru neon nu s-a obţinut un hidrat în urma comprimării pînă la 260 atm. Se apreciază că pentru heliu sînt necesare mai multe mii de atmosfere.

Posibilitatea de existenţă a hidraţilor se explică în sensul că moleculele de apă cu dipolii lor permanenţi polarizează atomi şi îi atrag cu atît mai uşor cu cît dimensiunile lor sînt mai mari.

După cercetările lui M. von Stackelberg şi H. R. Müller (1952) există două tipuri de combinaţii de incluziune cu apa. În reţeaua cubică elementară a gheţii cu latura 12Å şi 46 H_2O se găsesc două tipuri de goluri. Unele de forma unui dodecaedru pentagonal cu diametrul 5,2Å şi altele cu diametrul de 5,9Å, de forma unui poliedru cu 14 feţe din care 12 pentagonale şi 2 hexagonale. Există în total opt astfel de goluri de fiecare tip. Compusul ar avea formula 8 X $\cdot$ 46 H_2O sau X $\cdot$ 5,75 H_2O. Este clar că argonul ocupă golurile de primul tip, iar pentru hidratul astfel obţinut se dă formula Ar $\cdot$ 6 H_2O. De asemenea rezultă imediat că argonul se leagă de moleculele de apă prin forţe van der Waals.

Hidrochinona formează compuşi de incluziune asemănători cu o serie de gaze (argon, kripton, xenon, hidrogen sulfurat, acid clorhidric, bromhidric etc.). În aceşti compuşi o moleculă de gaz corespunde la mai

puţin de trei molecule de hidrochinonă. Molecula de argon se înserează într-o cavitate formată de moleculele de hidrochinonă care sînt legate prin legături de hidrogen. Cînd legăturile de hidrogen se rup, la ridicarea temperaturii sau la dizolvarea ei, cavitatea se strică şi se eliberează argonul (H. M. Powell—1950).

Compuşii argonului cu apa, fenolul şi β-hidrochinona sînt de tipul clatraţilor în care este vorba de legături realizate prin forţe van der Waals (B. A. Nikitin, M. P. Kovalskaia—1952). J. H. Waters şi H. B. Gray (1903) au arătat că tetrafluorura de argon este la limita posibilităţilor de existenţă fără a se fi identificat, deşi argonul poate depăşi octetul.

Recunoaştere. Amestecurile de argon şi azot s-au dozat pe baza densităţii, amestecurile de argon şi azot şi de argon şi heliu pe baza indicelui de refracţie măsurat interferenţial. C. Moureu şi A. Lepape (1911—1922) au dozat spectrofotometric un amestec de argon, kripton şi xenon, comparînd intensitatea liniei galbene D_4 ($\lambda = 5870{,}91$ Å) a kriptonului cu intensitatea liniilor vecine ale argonului ($\lambda = 5860{,}54$ Å şi $\lambda = 5912{,}31$ Å) şi intensitatea liniei albastru-indigo ($\lambda = 4671{,}22$ Å) a xenonului cu linia argonului ($\lambda = 4702{,}5$ Å).

Întrebuinţări. Începînd din anii 1920—1925, argonul a substituit azotul în becurile electrice cu filament de wolfram incandescent. Argonul are o conductibilitate termică mai mică, temperatura becurilor se poate ridica mai mult, luminozitatea este mai mare. A fost folosit în lămpile incandescente ale minerilor. Un amestec de argon şi vapori de mercur produce în tuburile reclamelor luminoase o descărcare luminiscentă albastră-verzuie. Vaporii de mercur excitaţi dau o lumină ultravioletă care provoacă fluorescenţa sulfurilor depuse pe pereţii tubului. Nu se foloseşte pur, în tuburi, fiindcă au loc descărcări electrice prea uşor. Argonul este folosit în metalurgie pentru sudura cu arc în atmosferă inertă. El este folosit în camerele de ionizare care servesc la studiul razelor γ şi razelor cosmice şi în contoarele H. Geiger-W. Müller. Se foloseşte de asemenea în tiratroane. Argonul se utilizează ca atmosferă inertă în care se execută o serie de reacţii chimice.

KRIPTONUL

Simbol : Kr ; $Z = 36$; $A = 84$; Masă atomică : 83,80

Stare naturală. Kriptonul a fost pus în evidenţă în aer de W. Ramsay şi M. Travers (1898), unde se găseşte în proporţie de $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % vol. Se găseşte de asemenea în gazele izvoarelor minerale. În gazul grisu, xenonul, kriptonul, argonul (şi probabil neonul) se găsesc în aceeaşi proporţie ca şi în aer, iar heliul în proporţii variabile. A mai fost identificat în iodargirit. Kriptonul şi xenonul au fost puşi în evidenţă în produsele de fisiune ale ^{235}U.

Separare. Kriptonul şi xenonul s-au putut separa distilînd reziduurile de la distilarea aerului lichid. J. D e w a r a adăugat acestor reziduuri cărbune de nucă de cocos pentru a extrage aceste gaze. Randamentul s-a îmbunătăţit răcind la temperatura aerului lichid.

Cu un randament mare se extrage kriptonul şi xenonul, evaporînd

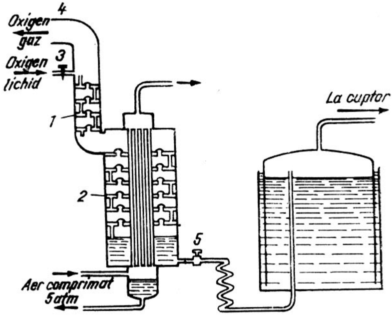


Fig. 7

oxigenul lichid dintr-un balon A. D'Arsonval—J. Dewar şi trecînd gazele printr-un tub în care se reţine oxigenul pe cupru şi amoniac, azotul pe calciu, iar kriptonul şi xenonul pe cărbune de nucă de cocos sau gel de silice.

Separarea industrială din aer se bazează pe faptul că xenonul şi kriptonul sînt componenţii cei mai puţin volatili ai aerului şi că punctul de fierbere al xenonului este mult mai înalt decît al kriptonului. Oxigenul lichid trece prin coloanele *1* şi *2* din robinetul *3* (fig. 7). Oxigenul se degajă la capătul superior *4* al coloanei. La baza coloanei se strînge oxigen lichid cu circa 0,1 % kripton şi xenon. Acest amestec se scurge prin robinetul *5* şi se vaporizează. După arderea oxigenului în atmosferă de hidrogen, cele două gaze se separă prin absorbţie pe gel de silice, sau, mai bine, oxigenul se supune din nou la o rectificare. Impurităţile de argon şi azot se reţin prin sorbţie selectivă pe gel de silice la temperatură joasă.

Proprietăţi fizice. Kriptonul este un gaz incolor, inodor, care se condensează într-un lichid incolor la temperatura de —153,23°C şi se solidifică sub forma unei mase albe la —156,66°C. Posedă 21 izotopi. Studiul cu raze X al kriptonului a dus la concluzia că acesta formează o reţea cubică cu feţe centrate cu parametrul a = 5,60 Å. Raportul căldurilor specifice $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ = 1,689 confirmă monoatomicitatea sa. Potenţialul de ionizare al primului electron este 13,04 eV.

Spectrul său conține circa 460 linii între 9856 și 3184 Å și între 1500 și 500Å. În spectrul de scînteie au fost observate 733 linii. Unele dintre liniile spectrului de arc prezintă o finețe excepțională fiind propuse ca etalon al lungimilor în cercetările metrologice. Spectrul kriptonului a mai fost studiat în infraroșu și în ultravioletul extrem .

Proprietăți chimice. R. De Forcrand (1902—1925) a preparat un hidrat al kriptonului $Kr \cdot 5H_2O$ prin comprimarea gazului inert amestecat cu vapori de apă, căruia i-a măsurat presiunea de vapori la diferite temperaturi. Pentru formarea acestui hidrat este necesar să se comprime gazul la 14,5 atm (la 0°C). Tensiunile de disociere de o atmosferă sînt la temperaturile : —392°C, —24,8°C și 1,13°C pentru hidrații argonului, kriptonului și respectiv xenonului. Cu apa grea, kriptonul formează un hidrat $Kr \cdot 6D_2O$ cu tensiunea de disociere de o atmosferă la —25°C (M. Godchot, G. Cauquil și R. Calas—1936). Kriptonul este inclus în hidrochinona solidă. Asociațiile moleculare ale kriptonului cu apa, fenolul și β-hidrochinona sînt de tipul clatraților (C. M. Powel—1950, B. A. Nikitin și M. P. Kovalskaia—1952).

Din studiul spectrelor de linii ale unor amestecuri de gaze supuse descărcărilor electrice s-a presupus existența oxidului de kripton KrO, care nu s-a izolat (G. A. Cooper, G. C. Gobb și E. L. Tolnas-1961). Date mai recente se referă la existența difluorurii și tetrafluorurii de kripton.

Combinațiile kriptonului. *Difluorura de kripton.* Această substanță a fost obținută printr-o tehnică specială „matrix isolation" (G. C. Pimentel—1958). S-a solidificat pe o fereastră de iodură de cesiu un amestec de F_2 : Kr : Ar în proporția 1 :70 :220 prin răcire la —253,16°C. După înregistrarea spectrului în infraroșu al amestecului s-a iradiat timp de trei ore cu o lampă cu vapori de mercur. În spectrul în infraroșu înregistrat din nou au apărut două benzi la 580 și 236 cm^{-1}, atribuite difluorurii de kripton (J. J. Turner, G. C. Pimentel—1963). Interpretarea spectrului este în acord cu o structură liniară.

Recent s-a reușit prepararea acestei substanțe în cantitate mai mare (D. R. Mackenzie—1963), prin iradierea unui amestec de kripton și fluor în exces ușor la —150°C cu un fascicul de electroni. Reacția s-a executat într-un vas de nichel, presiunea totală a gazelor la temperatura camerei fiind de circa o atmosferă.

Difluorura de kripton constă din cristale incolore care sublimează în vid la —40°C, fără descompunere. La 0°C descompunerea este apreciabilă. Presiunea de vapori la —40°C este de circa 2 mm Hg. Analiza ei s-a făcut pe baza reacției cu mercurul :

$$KrF_2 + Hg = HgF_2 + Kr$$

Tetrafluorura de kripton. Această substanță s-a preparat supunînd descărcărilor electrice un amestec de kripton și fluor în raport 1 : 2, la o temperatură de la — 189,16 la — 267,16°C și o presiune totală de 7—12 mm Hg (A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum și L. V. Stre-

n g—1963). Reacția se execută într-un vas de sticlă cu electrozi de cupru. După patru ore se depune pe pereții vasului tetrafluorura de kripton sub forma unui solid alb. Gazele nereacționate și impuritățile se extrag prin pompare și încălzire la $-78°C$. Tetrafluorura de kripton poate sublima în vid la $-30°C$. Poate fi păstrată timp îndelungat la $-78°C$. Se descompune la 20°C în vase de policlortrifluoretilenă circa 1 % pe oră. Descompunerea termică conform reacției :

$$KrF_4 = Kr + 2F_2$$

este rapidă la 60°C. Ecuația presiunii de vapori are forma : $\lg p_m = 8{,}531 - 1930/T$. Căldura de sublimare are valoarea $\Delta H_{subl} = 884 \pm 300$ cal/mol. Temperatura de sublimare la o atmosferă este 70°C.

În spectrul de masă al tetrafluorurii de kripton s-au identificat numai fragmentele Kr^+ și KrF^+ rezultate la descompunerea acesteia (E. N. Sloth și M. H. Studier — 1963).

Există dovezi că prin hidroliza tetrafluorurii de kripton se formează, cu un randament mic, acidul kriptic $KrO_3 \cdot nH_2O$. Prin hidroliza tetrafluorurii de kripton cu hidroxid de bariu (II) se obține un precipitat, care pe lîngă difluorura de bariu se pare că mai conține și un kriptat de bariu cu formula $BaKrO_4$ în proporție de circa 7 % față de tetrafluorura de kripton inițială. Sarea nu a fost izolată ci a fost pusă în evidență prin reacțiile :

$$BaKrO_4 + 8HCl + 6KI \rightarrow BaCl_2 + 6KCl + Kr + 3I_2 + 4H_2O$$

$$BaKrO_4 \rightarrow BaO + Kr + 3/2\, O_2$$

Descompunerea termică începe la 50°C. Dată fiind existența sărurilor de acest tip, greu solubile și stabile la temperatura ordinară se admite existența xenonului și kriptonului în minerale.

Recunoaștere. Kriptonul se poate recunoaște cu metodele indicate la elementele anterioare, adică spectral prin linia galbenă D_4 ($\lambda = 5870{,}9137$ Å) sau interferometric.

Întrebuințări. Kriptonul amestecat cu xenon a fost folosit în lămpile cu incandescență cu consum slab (mai puțin de 60W) și în lămpile minerilor. Conductibilitatea termică a kriptonului este mai mică decît a argonului și difuziunea vaporilor de wolfram este mai lentă în kripton decît în argon. Deci temperatura filamentului poate crește și lumina poate fi mai albă. În tuburile reclamelor luminoase kriptonul dă o culoare albastră pal și împreună cu xenonul, albastră-verzuie. Poate fi folosit în röntgeno-diagnostică fiind mai puțin transparent decît celelalte gaze.

XENONUL

Simbol : Xe ; $Z = 54$; $A = 129$; Masă atomică : 131,30

Stare naturală. După F. A. Paneth (1937) xenonul se găsește în aerul atmosferic într-o proporție de $8 \cdot 10^{-16}$ % vol. A. H. W. Allen Jr.

(1948) a studiat abundența izotopului ^{139}Xe în xenonul atmosferic. Valoarea anormal de mare se explică printr-o reacție nucleară care a avut loc în primele faze de dezvoltare a pămîntului în care intervine ^{129}I.

Xenonul a fost găsit și în gazele izvoarelor termale. În gazul grisu se găsește în aceeași proporție ca și în aer. De asemenea se găsește în unele gaze petroliere nord-americane. Mai apare în produșii de fisiune ai ^{235}U.

Separare. Metodele expuse cu ocazia studierii kriptonului sînt valabile și în acest caz. Se menționează că xenonul comercial se poate îmbogăți în izotopii grei într-o coloană lungă de separare (K. Clusius-1949). Xenonul obținut astfel avea masa moleculară 134,32 în loc de 131,30 pentru xenonul obișnuit. Separarea industrială a xenonului de kripton se bazează pe adsorbția selectivă pe gel de silice.

Proprietăți fizice. Xenonul este un gaz fără miros și fără culoare. Se lichefiază la —108,06°C. Lichidul este incolor. În stare solidă se prezintă sub forma unei mase albe cu punctul de topire —111,56°C. Prezintă un număr de 22 izotopi.

Xenonul cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate cu parametrul $a = 6{,}24$ Å (G. Nata, A. G. Nasini-1930). Potențialul de ionizare a primului electron este 12,08 eV.

Spectrul de arc al xenonului conține 460 linii între $\lambda = 3442$ Å și $\lambda = 10807$ Å. Spectrul de arc posedă linii și în domeniul 1027—1469 Å. Spectrul de scînteie conține linii în toate domeniile spectrale. În vizibil are linii în regiunea verde foarte frumoase. Excitat prin scînteie, xenonul emite o lumină practic albă.

Proprietăți chimice. R. D. Forcrand a preparat un hidrat al xenonului $Xe \cdot nH_2O$. Un hidrat al xenonului cu apa grea $Xe \cdot 6D_2O$, avînd tensiunea de disociere de o atmosferă la —3,1°C, a fost obținut de M. Godchot, G. Cauquil și R. Calas—1963. B. A. Nikitin (1939) a obținut un compus de adiție al xenonului cu fenolul de tipul $Xe \cdot 2C_6H_5OH$. Acest compus are tensiunea de disociere de o atmosferă la 4°C. S-a obținut un compus de adiție cu β—hidrochinona (H. M. Powell—1950). Aceștia sînt compuși de tipul clatraților, adică compuși de incluziune.

Pe baza studiului spectrelor de linii, obținute în descărcări electrice, s-a propus existența XeO care nu s-a izolat. Recent s-au putut prepara o serie de compuși halogenați și oxigenați ai xenonului. Principalii compuși ai xenonului sînt conținuți în tabelul 5.

Combinațiile xenonului cu halogenii. *Difluorura de xenon.* Iradiind un amestec de xenon și fluor cu lumină ultravioletă, într-un vas de nichel cu o fereastră de safir sintetic, rezultă difluorură de xenon impurificată cu o cantitate mică de tetrafluorură de xenon (J. L. Wecks, C. L. Chernick, M. S. Matheson—1962). Prin descărcări electrice se obține impurificată cu alți compuși (R. Hoppe și colaboratorii 1962—1963).

Tabelul 5. **Principalii compuşi ai xenonului**

Starea de oxidare	Compusul	Starea de agregare	Culoarea	Punctul de topire °C	Structura
II	XeF_2	Cristale	Incolore	140	Liniară
	$XeF_2 \cdot 2SbF_5$	Solid	Incolor	63	
IV	XeF_4	Cristale	Incolore	114	Plană
	$XeOF_2$	Cristale	Incolore	90	
VI	XeF_6	Cristale	Incolore	47,7	Octaedru deformat
	$CsXeF_7$	Solid	Incolor		
	Cs_2XeF_8	Solid	Galben		
	$XeOF_4$	Lichid	Incolor	−28	Piramidă pătrată
	XeO_3	Cristale	Incolore		Piramidă trigonală
VIII	XeO_4	Gaz	Incolor		Tetraedrică
	XeO_6^{4-}	Săruri	Incolore		Octaedrică

Trecînd un amestec de xenon şi fluor în raport 1 :4 printr-un tub de nichel, la 400°C, şi apoi printr-o celulă a unui spectrofotometru spre a-i înregistra spectrul şi răcind la —50°C, se separă difluorura de xenon. Gazele se recirculă. Cînd dispare spectrul difluorurii de xenon procesul încetează.

Supunînd un amestec echimolecular de xenon şi tetrafluorură de carbon, ca agent fluorurant, descărcărilor electrice (6000 V) la rece se obţine difluorură de xenon (D. E. Milligan şi D. R. Sears—1963).

Din xenon şi fluor, în proces continuu, în aer sau oxigen la 250—400°C se obţine difluorura de xenon cu randament 60—70%.

Difluorura de xenon se prezintă sub forma unor cristale incolore cu punctul de topire 140°C. Cristalizează în sistemul tetragonal, după autorii americani şi în monoclinic, după cei germani. Reacţionează violent cu alcoolul metilic, lent cu apa, hidroxidul de sodiu, acidul sulfuric şi iodura de potasiu :

$$XeF_2 + 2OH^- = Xe + 1/2O_2 + 2F^- + H_2O$$

Este o substanţă diamagnetică. Posedă o căldură de sublimare $\Delta H_{subl} = 12{,}3 \pm 0{,}2$ kcal/mol. A fost identificată pe baza reacţiei de hidrogenare :

$$XeF_2 + H_2 = Xe + 2HF$$

şi prin spectrografie de masă. Spectrul în infraroşu indică două piscuri la 550 şi 566 cm^{-1}. Prin difracţie de neutroni, spectre infraroşii, ultraviolet şi röntgen s-a stabilit că molecula XeF_2 are o structură liniară. Cu pentafluorura de antimoniu formează $Xe(SbF_6)_2$.

Tetrafluorura de xenon. Tetrafluorura de xenon este cea mai stabilă halogenură a xenonului. Încălzind un amestec de xenon şi fluor în raport

1 : 5 în autoclave de nichel sau metal Monel prefluorurate, sub presiune, la temperatura de 400°C, răcind brusc la temperatura camerei și apoi la −78°C și evacuînd gazele în vid, rămîne în vas tetrafluorura de xenon (H. H. Claasen, H. Selig, J. G. Molm—1962 ; C. L. Chernick și colaboratorii—1962).

Tetrafluorura de xenon se mai obține prin iradierea unui amestec de xenon și fluor cu lumina unui arc de mercur sub presiune sau cu ajutorul descărcărilor electrice de tensiune înaltă într-un amestec de gaze la presiunea 2—15 mmHg și temperatura −78°C. Se mai obține iradiind un amestec de gaze în raport $Xe : F_2 = 2:6$ cu raze γ(^{60}Co) la 64°C.

Tetrafluorura de xenon se prezintă sub forma unor cristale incolore, monoclinice, stabile la temperatura camerei. Sublimează fără descompunere la temperatura camerei. Se cunosc două modificații alotrope.

Pentru analiza tetrafluorurii de xenon au servit reacțiile :

$$XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$$

$$XeF_4 + 4I^- = Xe + 2I_2 + 4F^-$$

$$XeF_4 + 4Hg = Xe + 2Hg_2F_2$$

Formula a mai fost stabilită cu ajutorul spectrografiei de masă. Spectrele în infraroșu, ultraviolet, röntgen, difracția de neutroni, spectrul de rezonanță magnetică nucleară și măsurători magnetice indică o structură plan pătrată cu xenonul în centru.

Căldura de sublimare determinată spectroscopic este $\Delta H_{subl} = 15,3 \pm \pm 0,2$ kcal/mol. Pe baza unor măsurători calorimetrice asupra reacțiilor (S. R. Gunn, S. M. Williamson—1963) :

$$XeF_4 + 2H_2O = Xe + 4HF + O_2$$

$$XeF_4 + 4I^- = Xe + 4F^- + 2I_2$$

s-a determinat căldura de formare a tetrafluorurii de xenon solide din elemente (−60 kcal/mol), a tetrafluorurii de xenon gazoase din elemente (−50 kcal/mol) și a tetrafluorurii de xenon gazoase din atomi liberi (−124 kcal/mol). Se dizolvă în cantitate mică în acid fluorhidric fără descompunere. Conductibilitatea electrică nu indică un compus ionic. Fluorurează platina la tetrafluorura de platină. Hidrolizează parțial după reacția :

$$XeF_4 + 2H_2O \rightarrow Xe + O_2 + 4HF$$

sau

$$3XeF_4 + 6H_2O = XeO_3 + 2Xe + 3/2O_2 + 12HF$$

Formează o soluție puternic oxidantă în eter etilic, în care se dizolvă cu degajare de gaz.

Hexafluorura de xenon. Indicații asupra existenței hexafluorurii de xenon s-au obținut de la prepararea tetrafluorurii de xenon cînd consumul de fluor era ceva mai mare, iar în trapele de răcire cu aer lichid care protejau

instalaţiile de vid apăreau produse volatile explozive. Spectrul de masă al tetrafluorurii de xenon indică fragmente mai grele.

Încălzind xenon cu fluor în exces ($Xe/F \doteq 1/20$) la temperatură şi presiune înaltă, în vase de metal Monel, nichel sau oţel inoxidabil se separă hexafluorura de xenon cu randament de 90%. Se purifică de fluorurile inferioare prin sublimare fracţionată (I. Slivnik şi colaboratorii—1962).

Hexafluorura de xenon formează cristale incolore cu punctul de topire 46°C. În stare lichidă are o culoare galbenă. Compoziţia sa a fost verificată la spectrograful de masă, prin sinteză izotopică şi prin reacţia de reducere :

$$XeF_6 + 3H_2 = Xe + 6HF$$

În spectrul infraroşu s-au găsit trei benzi. A patra lipseşte din motive experimentale. Se dizolvă fără să reacţioneze în acid fluorhidric anhidru. Reacţionează violent cu apa şi cu o soluţie apoasă de iodură de potasiu (F. B. Dudlay, G. Gard, G. H. Cady—1963) :

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$

$$XeF_6 + 6H_2O = 6HF + Xe(OH)_6$$

$$Xe(OH)_6 + 6HF + 6KI = 3I_2 + Xe + 6H_2O + 6KF$$

Titrarea acidului xenic, format prin hidroliză, nu a dat rezultate. Pe baza spectrului în infraroşu se poate atribui hexafluorurii de xenon o structură simetrică (E. E. Weawer, B. Weinstock, C. P. Knop—1963).

Octafluorura de xenon. Octafluorura de xenon apare între produşii de sinteză ai hexafluorurii de xenon (I. Slivnik şi colab.—1963). Încălzind un amestec de xenon şi fluor în raport 1 :20 la 620°C şi 200 atm şi evacuînd excesul de fluor printr-o trapă răcită cu azot lichid se depune un produs solid, galben, nevolatil la această temperatură, care la analiză prezintă raportul Xe : F = 1 :8,1.

Octafluorura de xenon la temperatura camerei se prezintă sub forma unui gaz galben care se solidifică la răcire. Atacă sticla şi hidrolizează cu hidroxid de sodiu diluat.

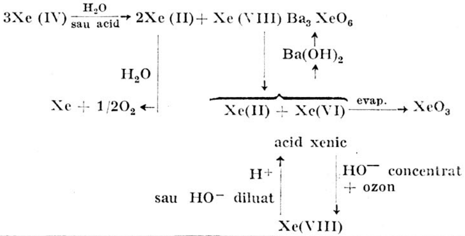
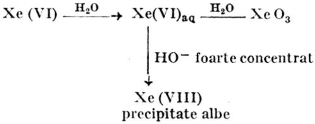
Toate fluorurile xenonului sînt solubile în acid fluorhidric. Hexafluorura este ionizată apreciabil, probabil după reacţia :

$$HF + XeF_6 = XeF_5^+ + HF_2^-$$

Hidroliza fluorurilor xenonului a fost amplu studiată. Difluorura solidă se îngălbeneşte în prezenţa umidităţii şi pune în libertate oxigen şi xenon cantitativ. Mecanismul reacţiilor de hidroliză (H. H. Hyman-Noble Gas Compounds Chicago—1963) este schematizat în tabelul 6.

Fluoruri complexe. Fluorurile de xenon reacţionează cu fluorurile electrofile ale unor elemente formînd combinaţii complexe. Fluorurarea

Tabelul 6. **Hidroliza halogenurilor xenonului**

Reactantul	Mecanismul posibil
XeF_2	$XeF_2 \rightleftarrows XeF_{2,aq} + H_2O \rightarrow Xe + 1/2O_2 + 2HF$
XeF_4	
XeF_6	

xenonului în prezența pentafluorurii de fosfor sub acțiunea descărcărilor electrice are loc după reacția :

$$2Xe + F_2 + 2PF_5 \rightarrow 2XePF_6$$

Lucrîndu-se în mod analog în vase de sticlă se obține un produs Xe_2SiF_6 a cărui formare se admite că are loc conform reacției :

$$2Xe + F_2 + SiF_4 = Xe_2SiF_6$$

Tetrafluorura de siliciu ar putea lua naștere ca urmare a prezenței acidului fluorhidric în fluorul folosit la sinteza respectivă (A. G. Streng, A. V. Grosse—1964).

Ambele substanțe sînt solide, nestabile și se descompun la sublimare. Descompunerea hexafluorosilicatului de xenon, prin hidroliză, după reacția:

$$Xe_2SiF_6 + H_2O = H_2SiF_6 + 2Xe + 1/2\ O_2$$

pledează pentru o structură de tip ionic $2Xe^+ + [AF_6]^{2-}$ pentru aceste substanțe. Prin reacția directă a xenonului cu hexafluorurile unor metale (M = Pt, Ru, Pu) se formează compuși de tipul :

$$Xe + xMF_6 = Xe(MF_6)_x$$

Hexafluoroplatinatul de xenon $XePtF_6$ se formează la amestecarea simplă a reactanţilor (N. B a r t l e t t—1962). O altă metodă constă în pulverizarea unui fir de platină sub influenţa unei tensiuni electrice într-o atmosferă de fluor şi xenon.

Este o substanţă solidă, portocalie, insolubilă în tetraclorură de carbon. Poate fi sublimată în vid. Reacţia de hidroliză :

$$2XePtF_6 + 6H_2O \rightarrow 2Xe + O_2 + 2PtO_2 + 12HF$$

îi justifică compoziţia. Energia de reţea calculată cu ecuaţia A. F. Kapustinski este de 110 kcal/mol. Aceşti compuşi sînt consideraţi ionici :$Xe^+ [MF_6)]^-$.

Produşi de adiţie. Dubletele neparticipante ale xenonului s-ar putea adiţiona la atomi puternic electrofili (acizi G. N. Lewis.) S-au putut izola compuşi cu pentafluorură de antimoniu şi cu pentafluorură de tantal (A. J. E d w a r d s, J. H. H o l l o w a y, R. D. P e a c o c k—1963). Se dizolvă tetrafluorura de xenon în pentafluorură de antimoniu lichidă. Reacţia are loc cu degajare de gaze. Din soluţie se izolează un complex de compoziţie $XeF_2.2SbF_5$. Substanţa galbenă este diamagnetică. Se topeşte la 63°C şi poate fi sublimată la 60°C în vid. Distilă fără descompunere în vid la circa 120°C. Aceeaşi substanţă rezultă şi cu difluorură de xenon.

Pentafluorura de tantal reacţionează cu tetrafluorura de xenon, rezultînd o substanţă solidă de compoziţie $XeF_2 \cdot 2TaF_5$, cu punct de topire 81°C. Studiile röntgenografice indică structuri de tipul :

$$F_5M-F-Xe-F-MF_5.$$

S-au indicat în literatură şi compuşii $Xe\,(RhF_6)_x$ şi $Xe\,(RuF_6)_x$. Tabelul 7 concentrează unele proprietăţi ale aducţilor de tipul $Xe\,(MF_6)_2$.

Tabelul 7. **Proprietăţile aducţilor de tipul** $Xe(MF_6)_2$

Aductul	Culoarea	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Volatilitatea	Momentul magnetic
$Xe(PtF_6)_x$	galben-roşu	165 cu descomp.		Slabă Sublimă la încălzire	
$Xe(RhF_6)_x$	roşu				
$Xe(RuF_6)_x$					
$Xe(SbF_6)_2$	galben	60	Distilă la 120	Slabă Distilă la 60°C	Slab diamagnetică
$Xe(TaF_6)_x$	crem	81	Distilă la peste 150	Idem la 70°C	Idem
$XePF_6$		instabil		Volatil	

Compuşii oxigenaţi ai xenonului. Hidroliza tetrafluorurii de xenon este un proces complex. Cristalele incolore tratate cu apă sau cu hidroxid de sodiu diluat se îngălbenesc şi se dizolvă trecînd într-o soluţie gal-

benă limpede. Se degajă xenon și oxigen în cantitate mai mică decît corespunde reacției:

$$XeF_4 + 2H_2O = 4HF + Xe + O_2$$

Tot fluorul se găsește sub formă de ioni. Soluția alcalină se poate evapora fără a pierde xenon. Din soluția acidulată se degajă xenonul. S-a tras concluzia, că, prin hidroliza tetrafluorurii și hexafluorurii de xenon se formează un produs stabil, în soluție apoasă, care nu se descompune timp de cinci minute la fierbere și oxidează șase echivalenți de iod pentru un atom de xenon.

Trioxidul de xenon. Evaporînd soluția de hidroliză a fluorurilor de xenon rămîne un rest solid. N. Bartlett și P. R. Rao (1963) au presupus că acesta constă din $Xe(OH)_4$ sau $XeO_2 . 2H_2O$. Cercetările ulterioare au arătat că acest solid este trioxid de xenon XeO_3 (D. H. Templaton, A. Zalkin, J. D. Forresterm, S. M. Williamson—1963).

Trioxidul de xenon se prepară mai comod trecînd un curent de aer umed peste tetrafluorură sau hexafluorură de xenon în vase de nichel sau teflon (D. F. Smith—1963):

$$XeF_4 + 2H_2O = 0{,}67\,Xe + 0{,}5\,O_2 + 0{,}33\,XeO_3 + 4HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

Trioxidul de xenon se prezintă sub forma unor cristale incolore puternic explozive. Cristalizează într-o rețea ortorombică. Spectrul de raze X, indică o structură piramidală cu xenonul în vîrf. Analiza compoziției se bazează pe reacțiile:

$$XeO_3 = Xe + 3/2\,O_2$$

$$XeO_3 + 6KI + 3H_2O = 6KOH + Xe + 3I_2$$

Spectrul în infraroșu prezintă benzi de absorbție în regiunea 700—850 cm^{-1}. Presiunea de vapori este prea mică pentru a permite sublimarea în vid. Este o substanță higroscopică. Absoarbe apa dînd o soluție concentrată care atacă cuprul și nichelul. Frecarea, presarea, încălzirea blîndă sau contactul cu celuloza fac ca trioxidul de xenon să explodeze puternic. Fracțiuni de ordinul miligramelor distrug vasele de sticlă, cuarț sau teflon. Umiditatea atmosferică favorizează explozia.

Spectroscopia de masă a pus în evidență tetraoxidul de xenon XeO_4. El a fost preparat prin acțiunea acidului sulfuric asupra xenatului de sodiu Na_4XeO_6 sau a xenatului de bariu Ba_2XeO_6 (H. Selig și colab. —1964). Se discută și posibilitatea de existență a unor compuși ca XeO_2, XeN_2.

Oxitetrafluorura de xenon $XeOF_4$. Oxitetrafluorura de xenon a fost descoperită printre fragmentele grele din spectrul de masă al tetrafluorurii de xenon. Sinteza s-a realizat prin hidroliza parțială a hexafluorurii de xenon (D. F. Smith —1963). Circulînd aer umed la presiune redu-

să peste hexafluorura de xenon, se separă oxitetrafluorura de xenon din aerul trecut într-o trapă de răcire la $-78\ °C$. Dispariția hexafluorurii de xenon și sfîrșitul reacției se controlează spectrofotometric. Spectrometria de masă confirmă formula.

Oxitetrafluorura de xenon este un lichid incolor care se solidifică la $-41°C$. Este mai puțin reactivă decît hexafluorura de xenon. Este stabilă în vase de cuarț, însă atacă polietilena. Hidrolizează formînd trioxid de xenon. Spectrele în infraroșu și Raman indică o structură de piramidă pătrată cu xenonul în centru și oxigenul în vîrful piramidei.

Printre compușii de fluorurare termică, în aer la 250–400 °C, a xenonului s-a descoperit oxidifluorura de xenon $XeOF_2$ (A. J. Edwards, J. H. Holloway, R. D. Peacock–1963). Are punctul de topire 90 °C și punctul de fierbere 115 °C. Prin spectrometria de masă s-au identificat și XeO^+, $XeOF^+$, $XeOF_2^+$ și $XeOF_3^+$ (M. H. Studier, E. N. Sloth, J. Marsel, V. Vrščaj etc.–1963).

Acidul xenic. S-a preparat o soluție aposă de acid xenic $Xe(OH)_6$ prin hidroliza tetrafluorurii sau oxitetrafluorurii de xenon, urmată de precipitarea acidului fluorhidric format, cu carbonat sau hidroxid de calciu (II). Cu hidroxid de bariu (II) se precipită din aceasta xenatul de bariu, Ba_3XeO_6, o substanță albă amorfă (A. D. Kirschenbaum, A. V. Grosse –1963). S-a preparat și xenatul de sodiu și potasiu. Toți sînt stabili la temperatura camerei. Descompunerea termică a xenatului de bariu începe la 125 °C, este completă la 250°C și are loc după reacția :

$$Ba_3XeO_6 = 3BaO + Xe + 3/2\ O_2$$

Solubilitatea în apă a xenatului de bariu este circa 0,25 g/l la 20 °C.

Acidul perxenic. Prin hidroliza hexafluorurii de xenon cu hidroxid de sodiu, la temperatură joasă A. F. Clipford și G. R. Zeilenga (1963) au adus o dovadă în sprijinul existenței perxenatului de sodiu

$$XeF_6 + 6NaOH \longrightarrow Na_4XeO_6 \cdot xH_2O + 2NaF + 4HF + H_2$$

Perxenatul de sodiu se formează și prin oxidarea cu ozon a unei soluții alcaline de xenon hexavalent. W. C. Hamilton, J. A. Ibers și D. R. Mackenzie (1963) au dovedit că substanța are formula $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$. Se prezintă sub formă de cristale incolore ortorombice. Densitatea hidratului concordă cu cea calculată din date cristalografice. Octavalența xenonului se dovedește prin analiză.

Perxenatul de sodiu se descompune prin încălzire la 300 °C degajînd xenon și oxigen. Se dizolvă în apă dînd o soluție puternic oxidantă. În soluție apoasă acizii îl descompun.

$$HXeO_6^{3-} + H^+ = H_2XeO_6^{2-}$$

$$H_2XeO_6^{2-} + H^+ = H_3XeO_6^-$$

$$H_3XeO_6^- = HXeO_4^- + 1/2\ O_2 + H_2O$$

Din date röntgenografice se atribuie ionului $[XeO_6]^{4-}$ o structură octaedrică simetrică.

Perxenaţii oxidează apa cu formarea unor radicali liberi OH :

$$Xe\,(VIII) + H_2O \rightleftarrows Xe\,(VII) + OH\bullet$$

$$Xe\,(VII) + H_2O \rightleftarrows Xe\,(VI) + OH\bullet$$

$$2OH\bullet \rightarrow H_2O_2$$

$$Xe\,(VIII) + H_2O_2 \rightarrow Xe\,(VI) + O_2$$

Recunoaştere şi determinare. Xenonul se recunoaşte pe baza liniilor sale albastre (4761,225 Å şi 4624,275 Å). Pentru determinări cantitative să măsoară intensitatea liniilor. Pentru dozarea xenonului se foloseşte metoda spectrofotometrică a lui C. Moureu şi A. Lepape (1911—1922), în care se compară linia albastră-indigo a xenonului ($\lambda = 4671,22$ Å) cu linia argonului ($\lambda = 4702,5$ Å).

Întrebuinţări. Tuburile pentru reclamele luminoase care conţin xenon furnizează o culoare albastră-verzuie. Tuburile de descărcare umplute cu xenon dau o lumină ultravioletă şi se întrebuinţează în actinoterapie şi în fotochimie (liniile de rezonanţă 1496,6 Å şi 1295,5 Å). Xenonul poate înlocui vaporii de mercur în anumite tiratroane, întrucît el posedă proprietăţi electrice aproape identice cu cele ale vaporilor de mercur, dar prezintă avantajul că nu se condensează la temperaturi joase. Serveşte la umplerea camerelor de ionizare fiindcă absoarbe puternic particulele cu viteză mare datorită numărului său de ordine mare.

RADONUL

Simbol: Rn; $Z = 86$; $A = 222$; Masă atomică: 222

R. B. Ovens (1899) a observat că radioactivitatea combinaţiilor toriului în vase închise provoacă un curent de aer. În anul 1900, E. Rutherford a arătat că gazul provine din combinaţiile de toriu şi l-a numit emanaţie de toriu (simbol Th Em). Datorită lipsei de activitate chimică aparţine gazelor inerte. Emanaţia de toriu este radioactivă. E. Dorn (1900) a arătat că şi radiul emite un gaz — emanaţia de radiu (simbol Ra Em). Emanaţia de actiniu a fost descoperită în anul 1903 de F. Giesel şi A. Debierne (Simbol Ac Em). Uniunea de chimie pură şi aplicată (1923) a adoptat denumirile de Radon, Thoron Actinon cu simbolurile: Rn, Tn, An.

Stare naturală. Radonul şi izotopii săi naturali se degajă din substanţele radioactive existente în sol. Numai radonul are o perioadă mai lungă pentru a putea ajunge în atmosferă sau în apele subterane. Deşi raportul de echilibru cu radiul în greutate este numai de $6,5 \cdot 10^{-6}$, totuşi este un gaz foarte dispersat. Abundenţa sa scade cu altitudinea. Există

în unele gaze naturale (S.U.A.) și în cantități mici în apele rîurilor și oceanelor. Unele izvoare termale din Japonia conțin cantități mai mari. S-a pus în evidență și în fumerolele vulcanice. Un metru cub de aer conține $5{,}34 \cdot 10^{-11} mm^3$ radon.

Extragere. Soluțiile de bromură sau clorură de radiu acidulate cu acid clorhidric sau bromhidric 1% sînt supuse extracției cu o serie de pompe. Radonul este amestecat cu heliul care rezultă în dezintegrările radioactive și cu produșii de descompunere a apei sub acțiunea radiațiilor. Amestecul conține vapori de apă, urme de acizi halogenați, de halogeni, de dioxid de carbon și vapori organici din unsoarea de robinete (care se poate înlocui cu acid fosforic sau grafit). Aparatele de purificare conțin o plasă de cupru și oxid de cupru (I) care încălzite rețin oxigenul și transformă hidrogenul în vapori de apă, care este absorbit de pentaoxid de difosfor. Urmele de acizi și dioxidul de carbon sînt reținuți într-un tub cu hidroxid de potasiu. Unele dispozitive provoacă reacția gazului detonant cu o scînteie electrică.

Cărbunele de nucă de cocos absoarbe cantitativ radonul, mai ales la temperatură joasă, proces folosit la purificarea sa. După ce se atinge puritatea dorită, gazul se lichefiază cu ajutorul aerului lichid într-un tub și se extrage heliul și hidrogenul prin pompare.

Radonul se extrage din solide încorporînd sarea de radiu în anumiți hidroxizi (de fier, aluminiu, toriu) care degajă aproape întreaga cantitate de radon care se formează. Sulfatul de bariu în care s-a încorporat sarea de radiu emană la 920 °C o cantitate de 75% din radon.

Toronul și actinonul au o viață prea scurtă spre a se putea pune problema separării și purificării lor. Există metode de preparare a izotopilor artificiali. De exemplu (J. Hollander, I. Perlman, G. Seaborg — 1953):

$$^{222}_{86}Rn + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{223}_{86}Rn \quad \text{(A. Baerg-1953)}$$

$$^{232}Th\,(\alpha, 9n)^{227}U \xrightarrow{-\alpha} {}^{223}Th \xrightarrow{-\alpha} {}^{219}Ra \xrightarrow{-\alpha} {}^{215}Rn\ ;$$

$$^{208}Pb\,(^{12}C, 7n)\,^{213}Ra \xrightarrow{-\alpha} {}^{209}Rn$$

Proprietăți fizice. Izotopii cu numărul de ordine $Z = 86$ poartă numele de radon după izotopul cu viața cea mai lungă. Se cunosc astăzi 15 izotopi. Masa atomică a izotopului $^{222}_{86}Rn$ s-a stabilit prin experiențe de difuziune cu o balanță cu fir de cuarț ce cîntărea milionimea de miligram și prin măsurători de densitate. Valorile sînt în acord cu cea calculată pe baza reacției de dezintegrare:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

Radonul este un gaz incolor. Prin condensare devine un lichid incolor cu punctul de fierbere —65 °C, la 760 mm Hg. În stare solidă are o culoare oranj-roșcată slabă. Punctul de topire este —113 °C iar tempera-

tura critică 104,4°C. Datele schimbărilor de stare sînt nesigure din cauza impurităţilor conţinute în radon. Radonul posedă un potenţial de ionizare de 10 eV, un indice de refracţie $n = 1,00092$ şi o constantă dielectrică $\varepsilon = 1,00184$. Este solubil în apă şi mult mai solubil în alcool şi alţi dizolvanţi organici.

Radonul este puternic adsorbit de cărbune, silice, parafină, cauciuc, platină etc. Adsorbţia pe cărbune de nucă de cocos este cantitativă. Căldura de adsorbţie pentru gelul de silice este $Q = 6800$ cal/mol. Degajarea gazului are loc datorită reculului cîştigat la dezintegrare şi difuziunii, deci depinde de o serie de caracteristici ale solidului care conţine sarea radioactivă.

Proprietăţi chimice. Ca şi celelalte gaze rare, radonul poate forma prin interacţiuni van der Waals compuşi definiţi instabili. B. A. Nikitin a preparat hidratul $Rn \cdot 6H_2O$. Proprietatea radonului de a forma un hidrat solid este folosită la separarea de heliu care nu formează compuşi moleculari, şi parţial de neon şi argon. Radonul coprecipită cu $H_2S \cdot 2C_6H_5OH$ şi $H_2S.3C_6H_4OHCl$, formînd cristale mixte la care se aplică legea M. Berthelot-W. Nernst, ceea ce indică existenţa unor compuşi : $Rn.2C_6H_5OH$ şi $Rn.3C_6H_4OHCl$.

Fluorura de radon. Este sigur că radonul se combină cu fluorul. Compusul nu s-a putut izola datorită radioactivităţii radonului. Combinarea gazelor s-a făcut în vase metalice supuse în prealabil acţiunii fluorului la 400 °C (C. L. Chernick şi colab. — 1962, P. R. Fields şi colab. —1962).

Fluorura de radon este solidă, nevolatilă pînă la 150 °C şi 10^{-6}mmHg. Poate sublima la 230—250 °C şi 10^{-6} mm Hg. Fluorura nu reacţionează cu hidrogenul la 200 °C, iar la 500 °C reducerea durează 15 min deci este deosebit de stabilă. În literatură se discută despre posibilitatea de existenţă a unor compuşi ca tetraclorură de radon şi diclorură de radon.

Proprietăţi fiziologice. Deşi este inert, radonul este toxic fiind radioactiv. Aceasta se datoreşte activităţii sale α şi activităţii α, β şi γ a derivaţilor.

Parcursul razelor α ale radonului este de ordinul dimensiunilor celulare. Trecînd o particulă α prin cîteva celule, acestea suferă modificări profunde sau sînt total distruse. Radonul fiind mai solubil în sînge decît în apă, sîngele transportă derivaţii radonului care se depun pe anumite organe.

Praful atmosferic de dimensiuni 0,2—5 μ atrage prin efect electrostatic radonul şi derivaţii săi, producînd un aerosol radioactiv reţinut de plămîni. Doza tolerată este 3.10^{-11}Ci/l pentru o şedere de 8 ore pe zi şi 40 ore pe săptămînă. Apele minerale radioactive ce conţin radon se recomandă în tratamentul reumatismului şi al bolilor nervoase, datorită activităţii scăzute a radonului care în astfel de condiţii nu este dăunătoare.

Pentru determinarea radonului se folosesc numai metode radioactive bazate pe măsurarea radiației α sau a radiației γ a RaC. Metode foarte sensibile permit determinarea unor cantități chiar de ordinul 3.10^{-15}c (B. Karlik — 1949 și J. Labeyrie și M. Pellé — 1953).

Întrebuințări. Este folosit ca și radiul în curieterapie. În acest scop este cules în tuburi înguste de sticlă care se introduc în ace de platină. Razele α și o parte β sînt reținute, iar cele γ acționează asupra organismului. Acțiunea apelor termale se atribuie cantităților mici de radon. Radonul asociat cu beriliul servește ca sursă de neutroni.

Structura combinațiilor gazelor inerte. Combinațiile chimice ale gazelor inerte ridică problema participării orbitalilor *d* la formarea legăturilor chimice. Pentru elucidarea structurii electronice a acestor compuși s-a folosit întreaga gamă de metode fizice și calcule teoretice.

L. C. Allen (1962) admite participarea electronilor *d* la formarea legăturilor. Cei șase electroni *p* se găsesc în vîrful unui octaedru. Cu acest aranjament s-a explicat structura liniară a difluorurii de xenon și cea plan pătrată a tetrafluorurii de xenon.

Teoria simplă a legăturii chimice prin perechi de electroni permite și ea explicarea formei unor molecule luînd în considerare repulsiile între aceste perechi de electroni. Se admite că electronii *p* ai gazului inert pot fi excitați în orbitali *d* liberi. Pentru a se explica simetria lor, acești orbitali pot fi hibrizi. Se pot forma legături covalente obișnuite între orbitalii hibrizi *p*—*d* ai gazului inert și halogeni. Din considerente electrostatice simple rezultă că structurile determinate experimental pentru difluorură de xenon și tetrafluorură de xenon sînt și cele de energie minimă.

Pe baza acestor structuri, folosind **teoria simplă a orbitalilor** moleculari se poate calcula lungimea legăturilor, gradul de caracter ionic, nivelele de energie ale moleculelor (J. H. Waters, H. B. Gray — 1963). Energia de formare a tetrafluorurii de xenon din elemente (—124 kcal/mol, S. R. Gunn și S. M. Williamson—1963) concordă cu cea calculată (—123 kcal/mol).

Tabelul 8. **Entalpii medii de legătură**

Compusul	ΔH_{mediu}, kcal/mol
XeF_2	39
XeF_4	30—38
XeF_6	31,5

Entalpiile medii de legătură pentru unii compuși sînt date în tabelul 8. Rezultatele arată că halogenurile gazelor inerte se încadrează bine în seria halogenurilor nemetalelor în starea lor superioară de valență și nu este necesar să se admită existența unui tip special de legătură (E. A. Boudreaux—1964). Astfel, anionii ICl_2^- și ICl_4^- care sînt analogi cu XeF_2 și XeF_4, au același aranjament spațial, lungimile și tăriile legăturilor sînt similare.

R. E. Rundle (1963), pe baza unei sugestii a lui C. G. Pimentel (1951), pleacă de la premisa că în halogenurile xenonului legăturile se fac prin orbitali tricentrici, F—Xe—F, ocupați cu patru

electroni. Schema folosește numai electroni *p*. Un astfel de orbital cuprinde atomul de xenon și doi atomi de fluor. Se admite că cei trei atomi legați printr-un asemenea orbital, sînt coliniari. Această ipoteză este în acord cu forma geometrică a halogenurilor xenonului (cu excepția XeF_6) și cu lungimea legăturilor Xe—F. Această imagine este susținută de analogia avansată a acestor compuși cu combinațiile halogenilor între ei, în care rezonanța nucleară cvadrupolară arată că este vorba de o deplasare considerabilă de sarcină negativă spre atomii terminali, adică de o participare minoră a orbitalilor *d* la legături. Astfel de deplasări de sarcină s-au identificat în difluorura de xenon în care atomul de fluor poartă o sarcină negativă de — 0,5 *e* și în tetrafluorura de xenon unde atomul de fluor poartă o sarcină negativă de —0,42 *e* (J. Jortner G. E. Wilson, S. A. Rice —1963).

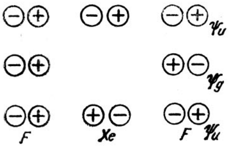


Fig. 8

Se consideră că stratul de valență al fiecărui atom de fluor este ocupat, cu excepția lui $2p_z$ și $5p_z$ a xenonului. În acest caz rămîn patru electroni de valență care trebuie plasați în orbitalii moleculari compuși din combinația liniară a orbitalilor p_z. R. E. Rundle a sugerat un model în care doi electroni ocupă un orbital molecular ψ_u de legătură și doi ocupă un orbital ψ_g de nelegătură. O diagramă pentru difluorura de xenon este dată în fig. 8. Orbitalul de nelegătură distribuie electronii, în principal, pe atomii de fluor și de aceea legătura are un oarecare caracter ionic. În medie, numai o pereche de electroni de legătură rămîne pentru cele două legături Xe—F și deci lungimea legăturii trebuie să fie mai mare decît cea care corespunde pentru o legătură printr-o pereche de electroni.

Considerații bazate pe legătura tricentrică de patru electroni se aplică și la tetrafluorura și hexafluorura de xenon. Un model similar a fost folosit de K. S. Pitzer (1963).

L. L. Lohr Jr. și W. N. Lipscomb au efectuat un calcul de orbitali moleculari L. C. A. O. pentru tetrafluorură de xenon. Pe baza lungimii legăturii Xe—O din oxitetrafluorura de xenon și trioxidul de xenon se apreciază că această legătură posedă un puternic caracter de dublă legătură. S-a calculat pentru xenon o rază covalentă de 2,09 Å care concordă bine cu lungimea legăturilor din fluorurile sale (R. M. Noyes —1963).

Pentru înțelegerea structurilor halogenurilor gazelor inerte se admite că în anumite combinații electronii neparticipanți din stratul de valență ocupă anumite puncte coordinative. De exemplu, se admite că atomii sau dubletele neparticipante ocupă vîrfurile unui tetraedru, și orbitalii res-

pectivi aparțin unei hibridizări sp^3. Din tabelul 9 se observă că gazele inerte se încadrează, prin analogie, în șirurile respective de halogenuri.

Ținînd seama de o hibridizare de tipul sp^3d, în care atomii de halogen sau dubleții neparticipanți ocupă vîrfurile unei bipiramide triunghiulare se poate scoate în evidență analogia care există între dihalogenurile gazelor inerte și halogenurile trecute în tabelul 10. În această imagine, difluorura de xenon ar avea structura dată în fig. 9.

Tabelul 9. **Halogenuri cu hibridizare tetraedrică**

BeF_4^{2-}	BF_4^-	CF_4	$:NF_3$	$:\ddot{O}F_2$	$:\ddot{F}:\ddot{F}:$	$:\ddot{Ne}:$	$:\ddot{Na}:^+$
		SiF_4	$:PF_3$	$:\ddot{S}F_2$	$:\ddot{Cl}:\ddot{F}:$	$:\ddot{Ar}:$	$:\ddot{K}:^+$
		GeF_4	$:AsF_3$	—	$:\ddot{Br}:\ddot{F}:$	$:\ddot{Kr}:$	$:\ddot{Rb}:^+$
			$:SbF_3$	—	—		

Avînd în vedere o hibridizare sp^3d^2 de tip octaedric în care fie atomii, fie dubleții ocupă vîrfurile unui octaedru se poate scoate în evidență analogia care există între tetrafluorurile gazelor inerte și o serie de alte halogenuri trecute în tabelul 11. Structura tetrafluorurii de xenon este dată în fig. 10.

Tabelul 10. **Halogenuri cu hibridizare** sp^3d

PF_5	SF_4	ClF_3	ArF_2
AsF_5	SeF_4	BrF_3	KrF_2
SbF_5	TeF_4	IF_3	XeF_2
BiF_5	—	—	RnF_2

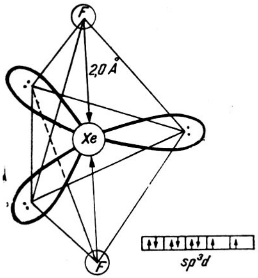


Fig. 9

Ținînd seama de o hibridizare sp^3d^3 se poate observa că există o analogie între IF_7 și XeF_6 și RnF_6. Structura hexafluorurii de xenon este dată în fig. 11.

În același sens s-a propus o structură de bipiramidă hexagonală pentru octafluorura de xenon, pentru care nu se găsesc analogi între fluorurile altor elemente. Pentru trioxidul de xenon s-a propus o structură tetraedrică cu xenonul în centru și un vîrf ocupat de un dublet, iar pentru oxitetrafluorura de xenon s-a propus o structură de bipiramide pătrate de înălțimi inegale. Centrul uneia este ocupat de xenon și vîrful de fluor, iar vîrful celeilalte de un dublet. Ionul $[XeO_6]^{4-}$ are o structură octaedrică. Toate structurile propuse sînt în acord cu datele experimentale, cunoscîndu-se distanțele respective, cu excepția pozițiilor ocupate de dubleții neparticipanți. Trioxidul de xenon are structura reprezentată în fig. 12.

Tabelul 11. **Halogenuri cu hibridizare octaedrică**

SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	ClF_4^-	
		SeF_5^-	BrF_4^-	
GeF_6^{2-}	AsF_6^-			KrF_4
		SeF_6	BrF_5	
SnF_6^{2-}	SbF_6^-	TeF_6	IF_5	XeF_4
				RnF_4

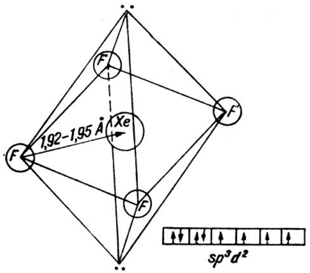


Fig. 10

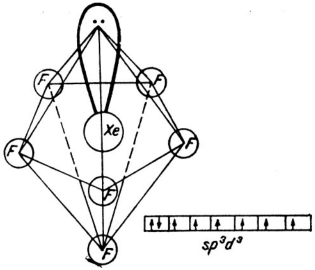


Fig. 11

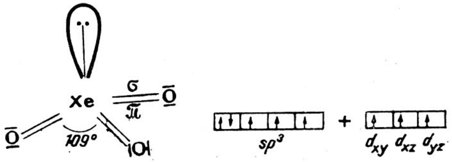


Fig. 12

2

GRUPA A VII-A PRINCIPALĂ

HIDROGENUL

Simbol: H; $Z = 1$; $A = 1$; **Masă atomică: 1,00797**

Hidrogenul a fost preparat de T. B. Paracelsus în secolul al XVI-lea prin acţiunea acizilor asupra fierului. El l-a numit aer inflamabil. Aceste experienţe au fost confirmate de R. Boyle (1691) şi alţii. Hidrogenul era confundat cu alte gaze inflamabile. A fost izolat de H. Cavendish în anul 1766, care împreună cu J. Watt (1781) a arătat că prin combustie se formează apa. A. L. Lavoisier (1781) l-a obţinut prin acţiunea apei asupra fierului încălzit la roşu şi a confirmat datele anterioare prin măsurători volumetrice şi ponderale. Numele de hidrogen i-a fost dat de A. L. Lavoisier şi înseamnă formator de apă (*idor* = apă, *gennao* = a forma). Mai corect se numeşte dihidrogen.

Stare naturală. Hidrogenul liber se găseşte în cantitate mică la suprafaţa pămîntului. A fost semnalat în gazele vulcanice unde se formează, probabil, prin acţiunea vaporilor de apă asupra rocilor la temperatură şi presiune înalte. Există în gazele naturale şi petroliere din S.U.A. Se găseşte în gazul grisu.

Sub formă inclusă se găseşte în sărurile de la Stassfurt, în clorura de sodiu de la Wieliczka, în granit, bazalt şi meteoriţi.

Rezultă din fermentaţiile celulozice, glicerinei, zahărului din lapte (*Bacillus subtilis*), a alimentelor în tubul digestiv al animalelor şi în gazele degajate de plante. Pe aceste căi, hidrogenul intră în atmosferă unde se găseşte în cantităţi foarte mici (0,01 %) G. Claude (1909). Regnul animal şi cel vegetal conţin cantităţi mari.

Sub formă de apă şi hidrocarburi, F. W. Clarke (1916), consideră că se găseşte în proporţie de 1% la suprafaţa pămîntului. A noua parte din greutatea apei constă din hidrogen.

În cromosfera soarelui se observă spectroscopic flăcări gigantice de hidrogen atomic. S-a găsit în nebuloase, în stelele albe şi albastre. Stelele albe care reprezintă primul stadiu de evoluţie al unui astru conţin numai hidrogen atomic. Acesta, conform ciclului H. Bethe se transformă în heliu. În atmosfera stelelor reci se găseşte ca hidrogen molecular.

Obţinere. Hidrogenul se obţine prin diferite metode de laborator, numai atunci cînd este vorba de cantităţi mici.

Descompunerea chimică a apei. Toate elementele care unindu-se cu aceeaşi cantitate de oxigen degajă mai multă căldură decît hidrogenul, descompun apa cu degajare de hidrogen. Astfel metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează cu apa la temperatura obişnuită (sodiu şi potasiu exploziv) degajînd hidrogen:

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2\,H_2 \quad ; \quad Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Magneziul acţionează asupra apei pure la 70 °C. Aluminiul nu reacţionează din cauza unei pelicule de oxid de aluminiu (III) care îl protejează. Sub formă de amalgam, aceste metale reacţionează mai uşor şi mai regulat. Manganul reacţionează încet la rece, uşor la cald, iar fierul peste 100 °C. Fierul reacţionează mai uşor în prezenţa unor metale (Hg, Cu) şi a sărurilor de amoniu. La roşu reacţia cu fierul are loc uşor. Peste 570°C oxidarea are loc cu formarea directă a Fe_3O_4, pe cînd sub această temperatură se formează intermediar oxid de fier (II):

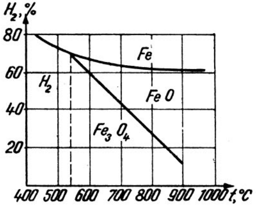


Fig. 13

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad \Delta H = -38{,}4 \text{ kca}$$

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2 \qquad \Delta H = -6 \text{ kcal}$$

$$3FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2 \qquad \Delta H = -17 \text{ kcal}$$

Echilibrele sînt univariante. Compuşii sînt stabili în domeniile reprezentate în fig. 13. Un aliaj de plumb şi sodiu (A. Stähler) furnizează hidrogen foarte pur.

Dintre nemetale numai borul, siliciul, fosforul şi carbonul descompun apa. Reacţiile respective se petrec la roşu. În cazul fosforului reacţia are loc la 400—600 °C în prezenţa unui catalizator pe bază de cupru:

$$P_4 + 16H_2O \rightleftarrows 4H_3PO_4 + 10H_2$$

în prezenţa cărbunelui au loc următoarele reacţii:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2; \quad CO_2 + C = 2CO; \quad CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Prima reacţie are loc la peste 550°C, a doua la temperaturi înalte şi a treia se deplasează spre dreapta cu cît temperatura este mai joasă. Pentru ca viteza ultimei reacţii să fie apreciabilă se lucrează în prezenţă de catalizatori (Ni, Co, Fe, Mn, Pt, azbest paladat). Sulfura de bariu, carbonatul de Fe (II), silicaţii pămîntoşi, sărurile de Cr (II) descompun apa în anumite condiţii de temperatură şi mediu.

Acţiunea metalelor asupra acizilor. Acizii acţionează asupra metalelor punînd în libertate hidrogenul. Se formează în acelaşi timp sarea metalului respectiv.

Pilitura de fier şi mai ales granulele de zinc atacate de acid sulfuric sau clorhidric într-un aparat Kipp constituie metoda de laborator cea mai utilizată. La temperatură joasă, zincul furnizează gaz pur:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2; \; Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Atacarea zincului are loc cu atît mai greu cu cît este mai pur. Pentru a accelera reacţia se adaugă o cantitate mică de tetraclorură de platină, săruri de cupru, aur, staniu, antimoniu, bismut, nichel sau cobalt. Reducerea acestora dă naştere unor elemente microgalvanice care favorizează atacarea zincului.

Zincul din comerţ conţine urme de sulfură, arseniură, antimoniură, carbură, siliciură şi chiar fosfură de zinc. Acizii reacţionează cu acestea dînd hidrurile respective. Acidul sulfuric conţine dioxid de sulf care poate fi redus la hidrogen sulfurat. Pot apare produşi nitroşi care dau cu zincul azot, acid azotos şi oxid de azot. Acidul sulfuric mai poate conţine derivaţi ai selenului şi ai arsenului care se reduc la hidrogen seleniat şi arseniat. Prepararea hidrogenului pur necesită separarea acestor impurităţi. Există procedee discontinue (P. Woolf) şi continue (P. J. D. Kipp).

Acţiunea metalelor asupra hidroxizilor alcalini. Zincul, aluminiul, staniul acţionează la cald asupra soluţiilor concentrate de hidroxid de sodiu sau de potasiu, punînd hidrogenul în libertate cu formare de zincat, aluminat sau stanat de sodiu, respectiv de potasiu:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\,[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$Al + 3NaOH + 3H_2O = Na_3\,[Al(OH)_6] + 3/2\,H_2$$

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Hidroxizii de calciu (II) şi bariu (II) reacţionează analog cu pulberea de zinc, numai la roşu. Amestecul de hidroxid de sodiu cu siliciu sau ferosiliciu devine incandescent şi degajă hidrogen (G. F. Jaubert—1921).

Descompunerea hidrurilor metalice. Hidrurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează cu apa la rece (cele de sodiu şi potasiu cu incandescenţă) pentru a pune în libertate hidrogenul.

Hidrolitul este un produs comercial care conţine 90% hidrură de calciu şi furnizează 1 m^3 hidrogen/kg (G. F. Jaubert — 1902). Aceasta este cea mai mare cantitate de hidrogen obţinută dintr-un kg de substanţă utilizată.

Paladiul absoarbe hidrogenul de 982 de ori volumul său, redîndu-l prin încălzire la presiune joasă.

Sursele de hidrogen industrial în ordinea importanţei lor sînt: reducerea apei cu cărbune, extracţia din gazele de cocserie, cracarea hidrocarburilor naturale sau artificiale, electroliza apei, reducerea apei cu fier.

Metode industriale. Electroliza apei. Descompunerea apei cu ajutorul curentului electric a fost realizată de A. Carlisle şi W.

N i c h o l s o n—(1 800). Hidrogenul se poate obţine prin electroliză în cantităţi mici în laborator şi în cantităţi mari în industrie.

Apa pură este un conductor slab de electricitate, care nu furnizează decît un curent slab de hidrogen la catod şi oxigen la anod. Din această cauză ea se acidulează cu acid sulfuric sau fosforic, cînd se folosesc electrozi de platină, sau se alcalinizează cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, cînd se folosesc electrozi de fier. Se foloseşte o soluţie 1/10 acid sulfuric sau o soluţie alcalină 30%.

Metoda furnizează hidrogen foarte curat, cu condiţia să se separe spaţiul anodic de cel catodic pentru a nu se amesteca oxigenul cu hidrogenul. În aceste sens, oxigenul care se degajă la anod este absorbit de un anod oxidabil, sau se înconjoară electrodul negativ (carbon, fier, nichel sau platină) cu o diafragmă ce poate fi un clopot de sticlă, un tub poros sau un carton de azbest care se opun difuziunii. Se folosesc în industrie catozi de fier şi anozi de fier sau de nichel. Reacţiile care au loc în acest caz constau în disocierea electrolitică a hidroxidului de sodiu, dirijarea ionilor spre electrozi şi neutralizarea sarcinilor. La proces participă ionii apei, deoarece şi aceasta este disociată electrolitic :

$$NaOH = Na^+ + HO^-; \quad H_2O = H^+ + HO^-$$

$$\text{Anod}: 2HO^- - 2e = 2HO \quad \text{şi} \quad 2HO = H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$\text{Catod}: 2H^+ + 2e = 2H \quad \text{şi} \quad 2H = H_2$$

Desigur că la conducerea curentului electric participă şi ionii Na^+ care cu HO^- refac cantitatea de hidroxid. Conductibilitatea specifică a soluţiilor supuse electrolizei trece printr-un maxim pentru o anumită concentraţie, ce depinde de natura electrolitului. În practică se folosesc concentraţii pentru care conductibilitatea favorizează un randament bun.

Tensiunea de descompunere variază cu natura electrozilor, a electrolitului, cu concentraţia şi cu temperatura (M. L e B l a n c —1891).

Legea lui J. Thomsen indică o forţă electromotoare de 1,48 V necesară descompunerii apei. Practic se ajunge pînă la 2,8 V. Se adaugă supratensiunea anodică a oxigenului şi supratensiunea catodică a hidrogenului. Aceste supratensiuni depind mult de natura electrozilor.

Reducerea vaporilor de apă cu fier. Reacţia se produce în două faze. Prima fază este cea în care se produce hidrogenul. Aceasta începe la 100 °C, însă pentru a o amorsa se încălzeşte fierul arzînd o cantitate mică de gaz reducător la 800 °C :

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad \Delta H = -38{,}4 \text{ kcal/g}$$

A doua fază se referă la reducerea oxidului format cu gaz de apă (H. R. T r e n k e r —1926) sau cu gaz de cocserie (H. J ü p t n e r —1920) sau

chiar cu gaz de aer, şi constă din două reacţii. Prima este slab exotermă şi a doua endotermă:

$$Fe_3O_4 + 4CO = 4CO_2 + 3Fe \qquad \Delta H = -3 \text{ kcal/g}$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O \qquad \Delta H = 38{,}4 \text{ kcal/g}$$

Este necesar un mic exces termic care se realizează arzînd o cantitate mică din gazul folosit (de apă, cocserie sau de aer), ce acţionează ca reducător pentru a încălzi o instalaţie din cărămizi refractare care încălzesc gazele de reducere. Au loc şi alte reacţii asemănătoare celor din furnalele înalte. Aparatele funcţionează alternativ: oxidare şi reducere. Fierul trebuie să aibă o mare suprafaţă de reacţie. Pentru realizarea acestei metode există diferite variante: A. Messerschmidt, G. F. Jaubert, C. Delwick-Fleischer etc. În fig. 14 este reprezentată instalaţia utilizată în ultima variantă. Vaporii de apă trec prin încălzitorul *1* în retorta verticală *2* ce conţine fier şi care este încălzită la 800—900 °C. Hidrogenul degajat se răceşte în turnul *3*. În faza a doua gazele reducătoare sînt trimise în încălzitorul *1* pentru a se încălzi şi apoi în retorta *2*.

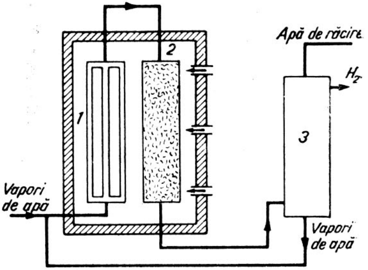


Fig. 14

Gazele de cocserie. În procedeul de preparare a cocsului pentru cuptoarele înalte se obţin produşi secundari volatili. Gazele cuptoarelor de cocs prezintă compoziţia medie dată în tabelul 12.

Tabelul 12. **Compoziţia gazelor de cocserie**

Gazul	%	p.f., °C	Gazul	%	p.f., °C
Hidrogen	50	−252,2	Oxigen	1	−182,9
Metan	24	−164,2	Etilenă + hidrocarburi grele	1	−102,5
Azot	15	−193,6	Omologi ai CH_4	1	
Oxid de carbon	5	−190	Hidrogen sulfurat	0,5	− 60
Dioxid de carbon	3	− 80	Benzen	0,2	

Interesantă este separarea gazelor cu putere calorifică slabă (H_2) sau nulă (N_2, CO_2) pentru obţinerea unui amestec (CH_4, CO) cu putere calorifică de 6 000 cal/m^3 (G. Claude—1923) şi pe de altă parte pentru obţinerea amestecului necesar sintezei amoniacului.

Separarea gazelor se bazează pe metoda K. R. von Linde şi metoda G. Claude. Gazele comprimate la 15—25 atm sînt trecute prin ulei de parafină pentru reţinerea benzenului, apoi printr-o soluţie amoniacală care reţine dioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat, prin apă pentru reţinerea alcaliilor antrenate şi în sfîrşit printr-o soluţie de hidroxid de potasiu spre a reţine urmele de dioxid de carbon. Uscarea se face trecîndu-le peste hidroxid de sodiu solid care reţine şi urmele de oxid de carbon:

$$CO + NaOH = NaCOOH$$

Separarea prin lichefiere este favorizată de punctele de fierbere ale gazelor. O mare parte din oxidul de carbon se elimină prin spălare cu azot lichid (G. Fauser, L. Casale). Oxidul de carbon este dăunător catalizatorilor, din cauza disocierii:

$$2CO \rightleftarrows 2C + O_2$$

Procentul de oxid de carbon trebuie coborît sub 0,1%. El se transformă în alcool metilic prin acţiunea hidrogenului sub presiune şi în prezenţă de catalizatori. Alcoolul format se condensează şi este eliminat din gaze. Lichidele obţinute prin condensare fracţionată se distilă şi se separă.

Oxidul de carbon serveşte la sinteza alcoolului metilic, etilena la prepararea alcoolului etilic, iar metanul la 1 100 °C, în prezenţă de nichel redus sau ferocrom, dă un amestec bun pentru sinteza alcoolului metilic:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

La 300 °C, metanul şi vaporii de apă sînt trecuţi prin camerele de contact: $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$. În camere cu oxid de calciu sau oxid de magneziu are loc reţinerea dioxidului de carbon.

Gazul de apă. Cocsul descompune vaporii de apă la roşu, rezultînd gazul de apă:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad \Delta H = 32 \text{ kcal}$$

La temperatură joasă se obţine oxid de carbon din cauza echilibrului:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad \Delta H = -40{,}8 \text{ kcal}$$

Prin acţiunea vaporilor de apă în prezenţa unui catalizator (Fe_2O_3 activvat de Cr_2O_3 sau NiO) la 350 °C, aproape tot oxidul de carbon (pînă la 0,001%) se transformă în dioxid de carbon (conversia oxidului de carbon):

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H = -10{,}1 \text{ kcal}$$

Dioxidul de carbon se elimină trecîndu-l printr-o soluţie de hidroxid alcalin (H. E. F. Adams, H. C. Grendwood —1918). Aplicarea legii maselor arată că un exces de vapori de apă scade proporţia de oxid de carbon. Se utilizează un exces de 4—5 ori. La ieşirea din aparat vaporii de apă se condensează. Oxidarea oxidului de carbon şi eliminarea dioxidului de carbon se poate realiza printr-o singură operaţie, care are avantajul că pune în libertate şi o moleculă de hidrogen. Gazele se trec peste hidroxid de calciu (II) la 400—450°C :

$$H_2 + CO + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2$$

Gazele naturale. Aceste gaze conţin uneori aproape numai metan. Descompunerea termică a metanului are loc conform reacţiei reversibile :

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \qquad \Delta H = -17{,}87 \text{ kcal}$$

Reacţia are loc în fază omogenă sau eterogenă (fier sau platină). Arderea unei părţi de carbon produce dioxid de carbon şi apă care intervin în reacţii complexe cu metanul. Conversia metanului cu apă favorizează formarea hidrogenului, conform reacţiei :

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H = 39{,}5 \text{ kcal}$$

numai la temperatură înaltă. Aproape toate procedeele industriale folosesc catalizatori (nichel, ferocrom B.A.S.F.D.R.P.—1914). Se pot descompune şi alte hidrocarburi. Poate avea loc o cracare a metanului şi după reacţiile următoare :

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2 \qquad \Delta H = -14 \text{ kcal}$$

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = 61 \text{ kcal}$$

Se mai foloseşte metanul gazelor de cocserie, reziduurile de la distilarea petrolului şi produşii secundari de la fabricarea uleiurilor (S.U.A. şi Canada procedeul G. Fauser).

Procedeul F. S. Liljenroth. Acest procedeu se bazează pe reacţia fosforului cu apa. Pentru aceasta trebuie luate în considerare : obţinerea fosforului în cuptor electric, reacţia fosforului cu apa (1000°C) şi oxidarea oxidului de carbon (500°C) :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 1/2P_4 + 3CaSiO_3 + 5CO$$

$$1/2P_4 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2$$

$$5CO + 5H_2O = 5CO_2 + 5H_2$$

Metoda a făcut obiectul unor brevete (F. S. Liljenroth B. F. 1925, D.R.P. 1927).

Proprietăţi fizice. La temperatura obişnuită, hidrogenul este un gaz incolor, inodor şi insipid. Hidrogenul este un amestec de izotopi cu proprietăţile izotopului dominant ^1_1H. Prin pierderea unui electron se trans-

formă în proton. El poate capta un electron pentru a se transforma în ionul H^- existent în hidrurile ionice. Raza protonului H^+ este $r \cong 2 \cdot 10^{-13}$cm. Raza ionului H^- este $r \cong 2{,}08 \cdot 10^{-8}$cm. Raza covalentă a moleculei H_2, calculată în teoria W. Heitler-F. London este $r = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm. Diametrul mediu de inpenetrabilitate fizică a moleculei H_2 este $d \cong 2{,}72 . 10^{-8}$ cm. Raza primei orbite a lui N. Bohr este $r = 0{,}58 \cdot 10^{-8}$cm. Energia de ionizare este foarte mare, ceea ce arată că hidrogenul este practic totdeauna electropozitiv :

$$H = H^+ + e \qquad I = 311{,}900 \text{ kcal} \qquad (I = 13{,}53 \text{ eV})$$

Afinitatea electronică este foarte mică

$$H + e = H^- \qquad E = -16{,}4 \text{ kcal} \qquad (A = 0{,}716 \text{ eV})$$

În hidrurile alcaline și alcalino-pămîntoase există ionul H^-. Electroliza lor în stare topită are loc cu formare de hidrogen la anod. Stările excitate ale atomului de hidrogen care furnizează spectrul hidrogenului sînt schematizate în fig. 46 (V. p. 172, Vol. I). Spectrul hidrogenului constă din seriile T. L y m a n (1924), J. J. B a l m e r (1885), E. P a s c h e n (1908), F. S. B r a c k e t t (1922) și A. H. P f u n d (1924). Hidrogenul prezintă și un spectru molecular ce corespunde celor două forme orto și para (C. P o r l e z z a—1901). Energia de legătură Q a atomilor în molecula-gram este mare :

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad Q = 103{,}400 \text{ kcal/mol} \qquad (Q = 4{,}49 \text{ eV})$$

Structura moleculei de hidrogen în teoria orbitalilor moleculari se reprezintă în fig. 15.

Este cel mai ușor dintre toate gazele cunoscute. Densitatea sa în raport cu aerul este $d = 0{,}06948$ (A. L e d u c). Un litru de hidrogen la 0°C și 760 mm Hg cîntărește 0,089850 g.

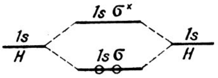


Fig. 15

Hidrogenul este mai puțin compresibil decît arată legea R. Boyle—E. Mariotte (H. A m a g a t - 1893).

Cînd presiunea tinde către zero, hidrogenul devine un gaz perfect, forțele intermoleculare scad. În aceste condiții coeficientul de dilatare ia valoarea $\alpha = \frac{1}{273{,}16}$.

Scara termometrică normală sau internațională se bazează pe măsurarea presiunii la volum constant a unei cantități constante de hidrogen, care echilibrează la 0°C presiunea normală a unei coloane de mercur de 1 m lungime. Gradul centigrad este diferența de temperatură care produce o variație de presiune a hidrogenului egală cu a suta parte din cea produsă între 0 și 100°C.

Fiind cel mai ușor gaz, hidrogenul difuzează foarte ușor prin orificii fine. Cînd hidrogenul difuzează într-un alt gaz, el se încălzește. Viteza

de difuziune este proporţională cu gradientul concentraţiei şi urmează legea lui Th. Graham-R. Bunsen. Difuziunea nu are loc numai în alte gaze, ci şi în metale (Al, Ni, Fe, Pt, Pd). Se admite că hidrogenul adsorbit se găseşte disociat în protoni şi electroni. Protonii sînt cei ce migrează în metale atunci cînd este vorba de hidrogen format prin electroliză (G. Sutra şi E. Darmois — 1948).

O experienţă care demonstrează difuziunea hidrogenului printr-un vas poros *1* este dată în fig. 16.

Hidrogenul este foarte puţin solubil în apă. Coeficientul său de absorbţie medie este 0,0193 între 0 şi 20°C. Este ceva mai solubil în alcool, triclorură de aluminiu, clorură de litiu, diclorură de calciu, clorură de potasiu şi clorură de sodiu. Cloroformul, benzenul, nitrobenzenul şi alte substanţe organice sînt dizolvanţi mai buni. Solubilitatea creşte practic liniar cu presiunea.

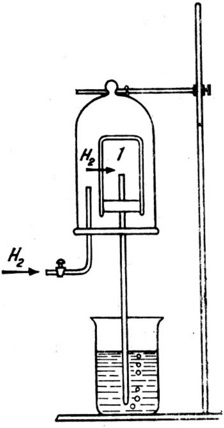


Fig. 16

Încălzind metalele şi lăsîndu-le să se răcească în hidrogen sau aşezînd metalul la polul negativ al unui voltametru cu apă, o parte din hidrogen rămîne în metal. Cantitatea de hidrogen reţinută depinde de starea metalului şi creşte cu suprafaţa sa. Hidrogenul astfel fixat posedă o reactivitate chimică specială. Pentru o serie de metale (Ag, Al, Cu, Fe, Mg, Au, Pt, Pb) volumul de hidrogen absorbit este de ordinul volumului metalului. Platina forjată absoarbe de la 376 la 643 ori volumul său. Hidrogenul se înserează în reţeaua metalului şi o dilată, ceea ce afectează o serie de proprietăţi. Aliajele Pd-Au şi Pd-Ag dizolvă hidrogen. Cantitatea maximă se obţine pentru anumite raporturi ale componenţilor. Adsorbţia hidrogenului pe cărbune de lemn este cu atît mai puternică cu cît presiunea creşte şi temperatura scade. Aceasta are loc rapid la suprafaţă şi lent în interior. Fixarea are loc cu o căldură de activare care este conservată în parte de atomul adsorbit (chimiosorbţie), ceea ce explică reactivitatea sa crescută. Căldurile de adsorbţie de ordinul 10 000 — 20 000 calorii sînt de ordinul căldurilor degajate în reacţiile chimice. A. Sieverts şi H. Brüning (1931) au arătat că există două feluri de hidrogen adsorbit, unul în masa metalului în stare atomică, şi o porţiune la suprafaţă în stare moleculară.

Raporturile căldurilor specifice dau valori de ordinul $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1:40$. Aceasta reflectă faptul că hidrogenul este un gaz diatomic.

Dintre toate gazele, hidrogenul conduce cel mai bine căldura. Aceasta se datorește căldurii specifice, foarte mare în raport cu alte gaze. În cazul hidrogenului $C_v = 5/2$ cal/grd.mol, iar în cazul azotului $C_v = 5/28$ cal/grd.mol. Pentru a încălzi un gram de hidrogen cu un grad este necesară o cantitate de căldură de 14 ori mai mare decît cea necesară pentru a încălzi aceeași cantitate de azot cu un grad. Aceasta rezultă din faptul că un gram de hidrogen conține de 14 ori mai multe molecule decît un gram de azot (legea A. Avogadro).

Conductibilitatea termică a hidrogenului este de 6,5 ori mai mare decît a aerului. Aceasta crește cu presiunea. Prin această proprietate, hidrogenul se apropie de metale. Un tub de platină înroșit, așezat într-un tub de sticlă, încetează de a mai străluci dacă se trece prin tub un curent de hidrogen. Hidrogenul se încălzește prin efect J. P. Joule—W. Thomson la temperatură obișnuită.

Indicele său de refracție în lumină albă este $n = 1{,}000137$.

Constanta dielectrică a hidrogenului, în condiții normale, este $\varepsilon = 1{,}0002697$. Hidrogenul este diamagnetic cu $\chi_m = -4{,}0051 \cdot 10^{-6}$ motiv pentru care atomul de hidrogen contează în combinații cu valoarea $\chi_a = -2{,}00 \cdot 10^{-6}$ (P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau — 1951).

Hidrogenul a fost multă vreme considerat un gaz permanent. L. Cailletet (1877) l-a lichefiat prin destindere de la 280 atm, la o temperatură calculată, mai mică decît —200°C. K. Wroblewski (1885) l-a obținut ca un lichid transparent și incolor tot prin destinderea gazului răcit cu azot lichid la —210°C. Punctul său de fierbere la presiunea obișnuită este —252,77°C. Temperatura critică t_c = — 239,92°C și presiunea critică p_c = 12,8 atm. Este cel mai ușor lichid. Se conservă în vase J. Dewar cu manta triplă. Evaporarea sa rapidă permite să se atingă temperatura de solidificare. Hidrogenul lichid nu conduce curentul electric. Densitatea hidrogenului lichid la punctul de fierbere este $d = 0{,}0700$. Căldura specifică la 257,4°C este $C_p = 1{,}77$. Căldura de vaporizare la presiunea de fierbere și punctul de fierbere—252,78°C este $\Delta H_v = 109{,}65$ cal/g (H. L. Johnston, J. T. Clarke și E. M. Carr — 1950).

Evaporînd hidrogenul lichid sub 50 mm Hg el se solidifică sub forma unui compus solid, incolor și transparent. Punctul său de topire este —257,3°C. Căldura de topire este $\Delta H_t = 15$ cal/g. Cristalizează în sistemul cubic.

Se cunosc trei izotopi cu numere de masă 1, 2, 3. Ultimul este instabil și deci radioactiv. Al doilea se poate separa industrial. Aceștia se numesc protiu ^1_1H, deuteriu ^2_1D și tritiu ^3_1T. Hidrogenul molecular este de două feluri : orto și parahidrogen. Hidrogenul greu prezintă și el forme orto și para. De asemenea se cunoaște hidrogenul activ și ionii : H^+ și H^-, H_2^+ și H_3^+.

Forme alotrope ale hidrogenului. Orto și parahidrogenul. Hidrogenul prezintă o alotropie dinamică. Așa-numitul spectru secundar al hidrogenului, este un spectru de bandă de rotație-vibrație

moleculară, care permite tragerea unor concluzii importante. Liniile sînt alternativ strălucitoare și pale, ceea ce l-a condus pe R. Mecke (1924—1929) să admită existența a două forme alotrope, orto și parahidrogen. D. M. Dennison (1927) a dedus existența celor două forme din variația căldurilor specifice cu temperatura. La temperaturi joase, căldura specifică a hidrogenului gazos este mult mai mică decît ar trebui să fie pentru un gaz biatomic, conform teoriei cinetice. Hidrogenul obișnuit constă din 3/4 ortohidrogen și restul parahidrogen.

Existența celor două forme nu se poate explica prin diferența în gradul de polimerizare, fiindcă densitatea este aceeași. W. Heisenberg și F. Hund au explicat existența celor două forme prin mecanica cuantică, admițînd că nucleul atomic posedă un spin. Cînd spinii nucleari sînt paraleli, specia respectivă se numește ortohidrogen, cînd ei sînt antiparaleli specia respectivă se numește parahidrogen. Un spin rezultant j este de $(2j + 1)$ ori degenerat și vor fi posibile, într-un cîmp magnetic, atîtea orientări δ cîte numere sînt în seria : $j, j-1, \ldots 1, 0, -1, \ldots, -j$. Pentru ortohidrogen $j = 1$ și $\delta = 3$, pentru parahidrogen $j = 0$ deci $\delta = 1$. Deci este de așteptat ca spectrul ortohidrogenului să fie de trei ori mai intens decît al parahidrogenului.

O schemă sugestivă a celor două forme este dată în fig. 17. Nucleele din molecula biatomică suferă o rotație, care le conferă un moment magnetic, deci un spin. Momentele pot fi antisimetrice pentru orto și simetrice pentru para.

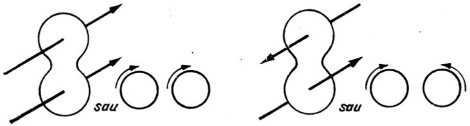


Fig. 17

Energia de rotație a unei molecule este $E = j(j+1) \dfrac{h^2}{8\pi^2 I}$ unde j este un număr întreg, iar I momentul de inerție. Valoarea lui j este pară pentru parahidrogen și impară pentru ortohidrogen, ceea ce înseamnă valori energetice diferite pentru cele două specii, de unde decurge căldură specifică diferită, conductibilitate termică diferită etc. La zero absolut, moleculele au cea mai joasă energie, $j=0$, ceea ce arată că aici este stabil parahidrogenul.

K. T. Bonhoefer și P. Harteck (1929) au obținut parahidrogen pur ținînd hidrogenul normal la $-251{,}96°C$, timp de 20 min, în prezența cărbunelui activ drept catalizator. Transformarea formei orto în formă para se urmărește la temperatură joasă prin variația căldurii specifice. Parahidrogenul este destul de stabil la temperatura obișnuită.

Parahidrogenul posedă un spin rezultant care introduce interacţiuni ce jenează rotaţia liberă a moleculelor. Deşi forţele intermoleculare scad, creşte volatilitatea şi volumul său în raport cu ortohidrogenul. Căldura specifică a parahidrogenului este mai mare decît a ortohidrogenului. Valoarea mică a căldurii specifice a ortohidrogenului la temperaturi joase este cauza pentru care hidrogenul lichid se conservă greu. Parahidrogenul are o conductibilitate termică mai mare decît hidrogenul obişnuit.

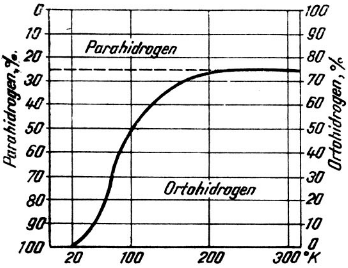


Fig. 18

Proprietăţile chimice ale, formelor orto şi para sînt identice cu ale hidrogenului natural deoarece echilibrul se realizează înainte de reacţie şi pentru că înainte de reacţie molecula de hidrogen se disociază în atomi. Echilibrul :

$$H_{2,p} \rightleftarrows H_{2,o}$$

este influenţat de temperatură (fig. 18). La zero absolut proporţia de parahidrogen este 100% şi scade cu creşterea temperaturii pînă la 25%. Deci se poate studia parahidrogenul pur şi nu se poate studia ortohidrogenul pur care nu se poate obţine. Deplasarea spre dreapta este favorizată de o substanţă paramagnetică sau feromagnetică conjugată cu o mare putere absorbantă.

Hidrogenul atomic. A fost obţinut de R. W. W o o d (1922) prin descărcări electrice sub cîteva mii de volţi şi 0,3 — 20 A la presiune medie de 0,5 mm Hg. Acţiunea de recombinare pe perete se anihilează cu o soluţie de acid fosforic. Dovada formării hidrogenului atomic este apariţia spectrului J. J. Balmer.

În acelaşi timp G. C a r i o şi J. F r a n c k l-au obţinut prin sensibilizare fotochimică iradiind hidrogenul cu lumina ultravioletă a lămpii de mercur (λ = 2 337,6 Å).

La temperaturi curente (1 200°C), densitatea în raport cu aerul este 0,0695, deci 0,0695 × 29 = 2. Aceasta înseamnă că la 1 200°C hidrogenul nu este disociat. Abia la 6 000°C disocierea este totală (tabelul 13).

I. L a n g m u i r (1926) l-a obţinut prin disociere termică. Studiul spectrului secundar al hidrogenului permite stabilirea condiţiilor echilibrului de disociere. După I. L a n g m u i r , starea echilibrului la presiunea de 1 atm este dată în fig. 19.

$$H_2 \overset{t}{\rightleftarrows} 2\,H \qquad \Delta H = 103{,}6 \text{ kcal}$$

Procedeul I. Langmuir pentru a obţine hidrogen atomic constă în a sufla hidrogen molecular într-un arc voltaic cu electrozi de wolfram (p.t. = = 3 370°C). Hidrogenul se disociază în atomi care la recombinare pe un metal produce temperatura de 4 000°C. Atmosfera fiind reducătoare poate fi utilizată într-o serie de cazuri. S-au topit astfel : molibdenul, wolframul, tantalul, dioxidul de toriu. Suflătorul I. Langmuir se utilizează în industrie. Un suflător de laborator este construit de Cuelleron (fig. 20).

W. Steiner (1935) a arătat că atomii nu se pot combina decît prin şoc triplu din cauza cantităţii mari de căldură care s-ar degaja. Efectul de perete este slab pentru nemetale şi puternic pentru metale, atît de puternic încît acestea se pot topi. Devin incandescenţi şi o serie de oxizi : oxidul de magneziu, alumina, torina etc.

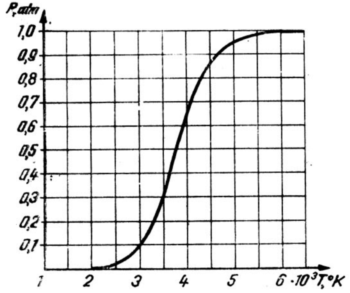


Fig. 19

Tabelul 13. **Disocierea hidrogenului**

T, °K	% dis.	T, °K	% dis.
2000	0,1	4000	62
3000	9	5000	95
3500	34	6000	98,8

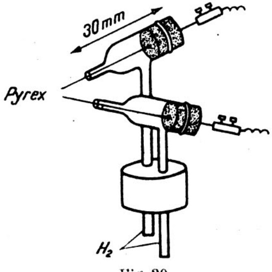


Fig 20.

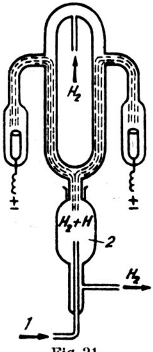


Fig 21.

Reacţiile hidrogenului atomic se studiază în vase de tip K.F. Bonhoeffer (1925) (fig. 21). Prin tubul *1* se introduc reactivi gazoşi. Pentru reactivi lichizi şi solizi se închide tubul *1* şi se depune lichidul sau solidul într-o capsulă în balonul de reacţie *2*. Se formează la rece hidruri de potasiu şi sodiu şi se acoperă cu hidrură suprafeţele metalelor: Ag, Be, Ga, In, Ta, Sn, As, Sb. Sulful, telurul, arsenul şi fosforul se transformă în hidrogen sulfurat, telurat, arseniat şi fosforat, la temperatura ordinară. Halogenii reacţionează la rece şi la întuneric. Un exces de hidrogen atomic descompune acizii halogenaţi:

$$HCl + H = H_2 + Cl$$

$$Cl + H = HCl$$

$$2H = H_2$$

Cu oxidul de azot, la temperatura aerului lichid, se formează un compus galben, exploziv, de compoziţie probabilă $(HNO)_2$. Cu oxidul de carbon şi dioxidul de carbon rezultă glioxal şi respectiv acid oxalic:

$$CO + H\cdot = HCO\cdot \qquad 2\,HCO\cdot = CHO - CHO$$

$$CO_2 + H\cdot = \cdot CO_2H \qquad 2\cdot CO_2H = CO_2H - CO_2H$$

Hidrogenul atomic transformă parahidrogenul în ortohidrogen:

$$H\uparrow\cdot + (H\uparrow - H\downarrow) \longrightarrow (H\uparrow - H\uparrow) + H\downarrow\cdot$$

Reacţia cu oxigenul este o etapă în combustia hidrogenului normal. Dacă se introduce hidrogen atomic în oxigen se formează uneori cu explozie, apă şi apă oxigenată, prin intermediul radicalului liber $HO_2^{\cdot}$. Se admit următoarele reacţii de formare a apei oxigenate:

$$H\cdot + O_2 = HO_2^{\cdot} \quad HO_2^{\cdot} + H\cdot \rightarrow H - O - O - H$$

Reacţiile hidrogenului atomic cu substanţele organice au fost amplu studiate.

Hidrogenul în stare născîndă. Hidrogenul obţinut în unele reacţii chimice are acţiune hidrogenantă asupra unor substanţe care nu se reduc cu hidrogen gazos obişnuit. Se pare că acest hidrogen posedă o stare mai bogată în energie şi se numeşte hidrogen în stare născîndă (*status nascendi*).

Hidrogenul în stare născîndă se formează în reacţia metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi a amalgamelor lor asupra apei şi în reacţia magneziului, aluminiului, a unei pulberi de zinc şi cupru asupra apei. Hidrogenul obţinut prin acţiunea acizilor sulfuric, clorhidric şi acetic diluat, asupra zincului, fierului, staniului, reduce derivaţii azotaţi la amine. Hidrogenul obţinut prin electroliză prezintă o activitate ce depinde de natura metalului catodului, adică de supratensiunea locală. Există un paralelism între supratensiune şi activitatea hidrogeunului atomic eliberat.

Hidrogenul care rezultă din acţiunea zincului asupra acizilor reduce cromaţii, permanganaţii şi clorura de fier (III), iar cu sărurile de arsen şi

antimoniu se formează arseniat şi hidrogen antimoniat. Hidrogenul care se formează în reacţia dintre fier şi acid acetic reduce nitrobenzenul la anilină. În mediu alcalin, azotaţii sînt reduşi cantitativ la amoniac.

S-a admis, altă dată, că hidrogenul în stare născîndă îşi datoreşte activitatea faptului că în momentul degajării, din cauza căldurii reacţiei exoterme, moleculele sale au o viteză cinetică mai mare sau s-a considerat că este vorba de un sistem reducător în care degajarea de hidrogen este o reacţie colaterală. Se pare că este vorba de o descărcare a protonilor de către electronii metalului, ceea ce determină starea atomică, sau de o adsorbţie pe metal, proces în care se formează hidrogen atomic. În orice caz este vorba de o repartizare a atomilor liberi între mediu şi metal, de un echilibru al lor cu moleculele de hidrogen reformate.

Starea de hidrogen atomic, care se polimerizează repede trebuie demonstrată. S-a atribuit activitatea remarcabilă a hidrogenului în stare născîndă şi faptului că se formează bule de gaz foarte mici în care conform legilor capilarităţii presiunea este mare. Se ştie că hidrogenul sub presiune reduce unele săruri metalice ($AgNO_3$) pe care el nu le reduce la presiunea obişnuită.

Forme ionizate libere. *Protonul* H^+. Protonul este o particulă foarte mică cu raza de circa $1 \cdot 10^{-13}$ cm. A fost numit atom de electricitate pozitivă pînă în anul 1933, cînd s-a descoperit pozitronul (C. D. Anderson — 1932). Protonul se obţine în tuburi de descărcări electrice, dacă în acestea se găseşte hidrogen rarefiat. Ia naştere prin bombardarea parafinei de exemplu cu deutoni sau neutroni. E. Rutherford (1909) l-a obţinut prin reacţia:

$$^{4}_{2}He + {}^{14}_{7}N = {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

P. M. S. Blackett (1925) l-a identificat definitiv. Ia naştere în mod spontan din cîţiva izotopi radioactivi artificiali. Se pare că ia naştere în electroliză în formă incipientă, apoi se transformă în hidrogen atomic unindu-se cu metalul şi apoi în hidrogen molecular. Are viaţă scurtă transformîndu-se prin captură de un electron. Este un acceptor puternic de electroni adiţionîndu-se la dublete libere spre a forma săruri „onium":

$$H_2O + H^+ = H_3O^+ \text{ ionul hidroxoniu)}$$

$$N_2H_4 + H^+ = N_2H_5^+ \text{ (ionul hidraziniu)}$$

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+ \text{ (ionul amoniu)}$$

$$C_2H_5OH + H^+ = C_2H_5OH_2^+ \text{ (ionul etilhidroxoniu)}$$

Formarea ionului oxoniu explică puterea ionizantă a apei faţă de acizi şi efectele termice care se observă la dizolvarea acizilor în apă. Existenţa ionului H_3O^+ în reţele cristaline s-a demonstrat prin determinări de rezonanţă magnetică nucleară, prin spectre în infraroşu şi Raman ale unor hidraţi solizi ai unor acizi (H_3OF, H_3OCl, H_3OBr, H_3OI, H_3OClO_4, H_3ONO_3 etc.).

Ionul negativ H^-. Atmosfera solară prezintă un sistem de benzi de absorbție caracteristice ionului H^- (D. Chalonge, V. Kourganoff — 1 946). J. J. Thomson (1 911-1 912) l-a găsit în tuburile de descărcări electrice și a fost pus în evidență prin spectrografia de masă. Raza sa este $r = 1,45$ Å. Există în hidrurile ionice (LiH, SrH_2 etc.). Poate fi considerat că se formează într-un proces de oxido-reducere :

$$2Li + H_2 = 2LiH$$

Ionul moleculă H_2^+. În tuburi de descărcări electrice cu un cînp de 500 — 2 500 V/cm, protonul se combină cu molecula H_2 dînd ionul H_3^+, care în cîmpuri mai intense trece parțial în H_2^+ și parțial este distrus. C. Dakshiramurti (1 947) consideră că la 1 120 V/cm există radicali H· și H_3.

L. Pauling (1928) și R. G. Dickinson (1933) au studiat legătura monoelectronică, din această moleculă-ion. S-a evaluat teoretic energia de legătură la 61 kcal/mol în loc de 103,4 kcal/ mol în moleculă H_2 (E. A. Hylleraas—1931, G. Jaffé—1934). Distanța interatomică este 1,06 Å în loc de 0,75 Å în molecula de hidrogen. Trebuie să reacționeze greu cu molecula de hidrogen conform reacției :

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H\cdot$$

Ionul moleculă H_3^+. Se pare că molecula H_3 se formează anterior moleculei-ion H_3^+ (R. Conrad—1932). Mulți autori au contestat existența acestei molecule. Energia ionului moleculă H_3^+ s-a calculat prin metodele mecanicii cuantice. S-a arătat că reacțiile :

$$H_2 + H^+ = H_3^+ \qquad \Delta H = 46,8 \text{ kcal minimum}$$

$$H_2 + H_2^+ = H_3^+ + H \qquad \Delta H = 11 \text{ kcal sau } 38 \text{ kcal}$$

sînt exoterme și probabile (J. Hirschfelder, D. Stevenson—1938). Se consideră că acest ion are o formă triunghiulară cu distanța interatomică $r = 0,85$ Å. Spectrografia de masă l-a pus în evidență . H. Luhr (1935) a arătat că sub o presiune relativ înaltă toți ionii H_2^+ trec în H_3^+ sub acțiunea descărcărilor electrice. Ionul negativ moleculă H_3^- se pare că nu există. Molecula H_3 care nu a fost izolată a fost numită *hizonă*.

Tabelul 14. **Energia și distanțele interatomice ale legăturilor hidrogenului cu diferite elemente**

Elementul	*d*, Å	*E*, kcal/N [1]
Fluor	0,92	147,5
Oxigen	0,96	110,2
Clor	1,28	102,5
Sulf	1,34	87,5
Brom	1,42	87,3
Carbon	1,08	87,3

[1]) N reprezintă numărul lui Avogadro

Reacțiile chimice ale hidrogenului. Hidrogenul formează legături puternice cu fluorul, oxigenul, clorul, sulful, carbonul, bromul (tabelul 14). La rece, hidrogenul gazos nu produce decît un număr redus de reacții. Cînd legăturile din moleculă sînt

rupte sau relaxate, prin iradiere cu lumină ultravioletă la temperatură înaltă, efluvii electrice, scîntei, adsorbţie, ocluziune în prezenţă de catalizatori, hidrogenul reacţionează uşor.

Hidrogenul ocupă o poziţie specială în rîndul elementelor. Este electropozitiv sau electronegativ, după reactantul cu care reacţionează. În acest proces se stabilesc pe de o parte legături covalente şi pe de altă parte legături mai mult sau mai puţin ionice.

La rece şi în absenţa luminii, hidrogenul gazos se combină cu fluorul gazos, cu flacără, formînd acid fluorhidric (H. M o i s s a n—1 891) :

$$H_2 + F_2 = 2\,HF \qquad \Delta H = -64 \pm 1 \text{ kcal}$$

Reacţia are loc chiar la −250°C cînd fluorul este solid şi hidrogenul este lichid. Viteza de reacţie depinde de materialul de construcţie a vasului de reacţie. Cînd acesta este de magneziu la temperatura obişnuită şi la întuneric nu are loc nici-o reacţie (M. B o d e n s t e i n-1 937).

Clorul gazos nu reacţionează cu hidrogenul decît peste 400°C, iar în prezenţa luminii cu explozie printr-o reacţie înlănţuită (M. B o d e n s t e i n 1 913). Cu bromul reacţia începe peste 400°C sau la 100°C în prezenţa luminii, iar cu iodul peste 200°C în prezenţa azbestului platinat. Intensitatea reacţiei scade de la fluor la iod. Echilibrele omogene ale hidrogenului cu clorul, bromul şi iodul au fost studiate de W. N e r n s t (1909).

Hidrogenul se combină cu oxigenul la rece numai în contact cu o flacără sau în prezenţa unui catalizator (burete de platină, burete de paladiu). H. C a v e n d i s h (1781) a observat că se obţin astfel vapori de apă uşor de condensat. Reacţia hidrogenului cu oxigenul începe la 180°C, este lentă la 300°C (şi explozivă între 550 şi 840°C. Temperatura flăcării este de circa 3000°C. Studiul echilibrului :

$$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad \Delta H = -58 \text{ kcal/mol}$$

arată că reacţia aceasta este în orice caz mai complexă. Cinetica procesului se discută pe baza unui mecanism în lanţ. Anihilînd acţiunea peretelui prin acoperire cu sublimat de clorură de potasiu, M. P r e t t r e şi P. L a f i t t e (1929) au arătat că în fază omogenă este valabilă schema lui F. H a b e r :

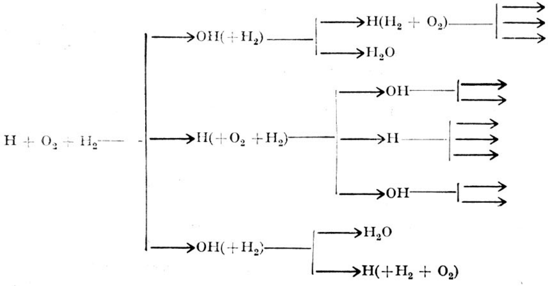
$$H_2 + O_2 \rightarrow 2\,OH \qquad \text{Reacţie de iniţiere}$$

$$\left.\begin{array}{l} OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \\ H + O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + OH \end{array}\right\} \text{Reacţii de propagare şi ramificare}$$

Reacţia după care are loc combustia explozivă la care participă hidrogenul provenit din disociere termică este :

$$2H + 2O_2 + 2H_2 \rightarrow 2OH + H + H_2O_2 + H$$

Aceasta se poate ramifica după schema (W. S e m e n o f f—1927, C. N. H i n s h e l w o o d—1933) :



Şi această schemă este comentată (B. L e w i s, G. v o n E l b e-1942).

Hidrogenul reacţionează cu sulful şi selenul la peste 250°C, iar cu telurul la 400°C. Reacţia cu azotul se produce sub acţiunea scînteilor sau efluviilor. Mărimea presiunii şi catalizatorii favorizează reacţia.

M. B e r t h e l o t (1882) a realizat combinarea hidrogenului cu carbonul producînd un arc voltaic între electrozi de cărbune în atomsferă de hidrogen. Se formează acetilenă. La 1 200°C se formează metan (reacţie reversibilă). Combinaţiile hidrogenate ale semimetalelor (As, Sb, Si, Ge, B) nu se pot obţine direct din elemente. La temperatura la care viteza de reacţie este mică, aceste combinaţii se descompun.

Hidrogenul reacţionează cu metalele formînd o mare varietate de compuşi, de la hidruri saline, compuşi interstiţiali de tipul aliajelor, pînă la produşi de adsorbţie. Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase reaţionează la circa 300°C.

Hidrogenul a fost considerat multă vreme prototipul agenţilor reducători. El poate deplasa multe metale din compuşii lor cu oxigenul, clorul, sulful, cînd reacţia respectivă este exotermă. Astfel sînt reduşi la diferite temperaturi : oxidul de argint, paladiu, cupru, plumb, cadmiu, nichel, antimoniu, cobalt, fier. Pentru un metal care formează mai mulţi oxizi, se reduce mai uşor oxidul superior. În principiu, hidrogenul reduce oxizii a căror căldură de formare este mai mică decît a apei. Există unii oxizi care au căldură de formare mai mare decît a apei (ai metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiului cromului, fosforului, borului şi siliciului). Aceştia sînt reduşi greu de hidrogenul molecular chiar la temperatură înaltă şi sub presiune. Clorurile de argint şi de paladiu (II) sînt reduse uşor şi în mod discutabil cele de platină (IV), aur şi fier trivalent. Hidrogenul gazos reduce

azotatul de argint la argint şi acid azotic, sulfatul de sodiu la sulfură de sodiu (650 — 700°C). El reduce bromurile, iodurile şi sulfurile :

$$Sb_2S_3 + 3\,H_2 \overset{t°C}{=} 2\,Sb + 3\,SH_2$$

Sub presiune înaltă (100 — 200 atm) şi la cald hidrogenul molecular deplasează metalele mai nobile decît el din soluţiile sărurilor lor (W. W. Ipatieff).

Hidrogenul are importante proprietăţi hidrogenante. Fr. Kuhlmann (1838) a arătat că dintr-un amestec de oxizi de azot şi hidrogen în prezenţa buretelui de platină se poate obţine amoniac. H. Debus a executat prima hidrogenare catalitică : din acid cianhidric şi hidrogen pe negru de platină, a obţinut metilamină. Hidrogenarea catalitică a substanţelor organice a fost pusă la punct de P. Sabatier (1 897). Sinteza amoniacului din elemente favorizată de presiuni înalte, temperaturi joase şi catalizatori (F. Haber—1 905), hidrogenarea cărbunelui (F. Bergius—1926) spre a obţine compuşi analogi petrolului, sinteza metanului din hidrogen şi oxid sau dioxid de carbon (P. Sabatier şi J. B. Senderens—1902), sinteza unor amestecuri de aldehide, cetone, acizi, alcooli din oxid de carbon şi hidrogen (F. Fischer, H. Tropsch-1 926) sînt cîteva realizări. Nichelul Raney (aliaj nichel-aluminiu atacat de soda caustică) este un catalizator deosebit de activ în reacţiile de hidrogenare.

HIDRURI

Combinaţiile binare ale hidrogenurii cu diferitele elemente numite hidruri se clasifică în mai multe categorii : hidruri ionice, moleculare, interstiţiale. Pe lîngă acestea hidrogenul mai formează anioni hidrogenaţi şi hidruri radicali. Această clasificare nu este riguroasă şi nu corespunde în mod necesar unei deosebiri de structură.

H. Moissan a fost primul care a descris hidruri definite. Metalele alcaline se combină direct cu hidrogenul dînd hidruri definite. Litiul arde în hidrogen dînd hidrura de litiu (A. Guntz—1896), sodiul, potasiul, rubidiul şi cesiul dau la 360°C hidrurile respective (H. Moissan—1902—1903) Calciul arde în hidrogen la roşu închis formînd dihidrura de calciu CaH_2 (H. Moissan—1899), iar stronţiul formează dihidrura de stronţiu SrH_2 (A. Guntz—1901 — 1902). Ulterior s-au măsurat : căldura de formare, densitatea, tensiunea de disociere, structura cu raze X, volatilitatea, conductibilitatea electrică etc., proprietăţi care fac posibilă clasificarea de mai sus.

Hidruri ionice. Combinarea directă a hidrogenului cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase şi cu lantanidele are loc la temperatură mai mult sau mai puţin înaltă rezultînd corpuri solide ca : KH, CaH_2, LaH_3. Căldura de reacţie a calciului, stronţiului şi bariului cu hidrogenul este atît de mare încît se ajunge la incandescenţă. Aceste hidruri se pot considera ca săruri ale unui acid foarte slab H_2 întrucît ele hidrolizează integral :

$$KH + H_2O = KOH + H_2$$

Această reacție permite prepararea hidrogenului, din care cauză dihidrura de calciu CaH_2 a primit numele de hidrolit.

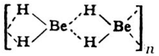
Aceste hidruri sînt reducători puternici. Ele transformă acidul carbonic în acid formic, acidul sulfuros în ditionos. Hidrura de sodiu reduce sulfații la sulfuri și acidul sulfuric la hidrogen sulfurat. G. N. Lewis (1916) a bănuit caracterul conductor al hidrurii de litiu, însă abia Cl. Peters (1923) a arătat că electroliza ei în stare topită are loc cantitativ, conform legii lui M. Faraday. Dihidrura de calciu se comportă la fel (R. C. Bardwell—1922). În aceste hidruri ionice, hidrogenul funcționează ca anion H^- ce migrează la anod, în cîmp electric.

Ulterior s-a precizat cu raze X că hidrurile alcaline cristalizează într-o rețea de tip clorură de sodiu, iar cele alcalino-pămîntoase în sistemul ortorombic (tabelul 15). Distanțele interatomice măsurate în hidrurile alcaline arată că ionul hidrură are o rază de 1,54 Å, puțin mai mică decît a ionului

Tabelul 15. **Proprietăți ale unor hidruri saline**

Sarea	Structura	Căldura de formare kcal/mol	Distanța M – H Å	Raza H^- Å
LiH	Tip NaCl	21,7	2,04	1,35
NaH	,,	14,4	2,44	1,47
KH	,,	14,2	2,85	1,53
RbH	,,	20,3	3,02	1,53
CsH	,,	19,9	3,19	1,50
CaH_2	Ortorombic	46,6	—	—
SrH_2	,,	42,2	—	—
BaH_2	,,	41,0	—	—

clor. Stabilitatea hidrurilor ionice scade în grupă de sus în jos și în perioadă de la stînga la dreapta. Dintre hidrurile ionice ale grupei I și a II-a principală se pare că trebuie excluse cele de beriliu și magneziu, care prin proprietățile lor indică nu anumit caracter covalent. Ambele sînt solide nevolatile, insolubile în dizolvanți organici. Ele par polimerizate prin legături de hidrogen similare boranilor :



Hidruri moleculare. Elementele din grupele III, IV, V, VI și VII principale formează hidruri moleculare. Cu excepția taliului (a cărui hidrură este necunoscută) toate celelalte metale din aceste grupe au posibilitatea să dea hidruri cu proprietăți asemănătoare hidrurilor nemetalelor. Reacția directă are loc uneori cu mare degajare de căldură (fluor, clor, oxigen). Uneori este necesară intervenția temperaturii și a presiunii (azot, fosfor, sulf). Cînd aceste combinații sînt solubile în apă se comportă fie ca acizi, fie ca baze. Aciditatea descrește de la dreapta la stînga în sistem. Sinteza este din ce în ce mai dificilă în fiecare grupă de sus în jos.

F. P a n e t h a preparat aceste hidruri prin acţiunea hidrogenului atomic asupra metalului, servind de obicei drept catod, într-o soluţie acidă. Hidrura se obţine cu hidrogenul degajat. S-au separat în acest fel hidrurile volatile PoH_2 (F. P a n e t h 1918 — 1922), SnH_4 (F. P a n e t h —1923), PbH_4, GeH_4, $(AlH_3)_4$ (E. W i b e r g, J. L. S t e c h e r — 1942), Ga_2H_6, B_2H_6.

Formula lor generală este MH_{8-n}, unde n este numărul grupei (4, 5, 6 şi 7). Toate aceste hidruri sînt volatile cu excepţia $(AlH_3)_n$ care nu este volatilă şi nici solubilă, fiind un polimer. Hidruri tipic covalente sînt cele ale carbonului, borului, siliciului, germaniului, azotului şi fosforului. Punctele de fierbere şi de topire pentru acestea sînt date în fig. 151, *a* şi *b* (v.p 380, Vol. I). Căldurile de vaporizare sînt date în fig. 152 (v. p. 380, Vol. I). Anomaliile acidului fluohidric, apei şi amoniacului se explică prin formarea unor legături de hidrogen de către aceste elemente puternic electronegative, legături intermoleculare, care micşorează libertatea de mişcare a moleculelor în lichid şi în solid.

Hidruri metalice nestoechiometrice. Această clasă de hidruri se referă la sistemele hidrogen-metal de tranziţie în care acesta absoarbe la saturaţie hidrogen fără a lua naştere un compus definit ($TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$, $TaH_{0,8}$, $PdH_{0,6}$, $VH_{0,6}$). Astfel de hidruri formează metalele subgrupelor, cu specificarea că cele ale subgrupei I şi a II-a se aseamănă cu cele covalente. Compuşi cu limite definite de înserare se ating greu, deşi s-a preparat dihidrura de titan TiH_2 (A. C h r é t i e n, W. F r e u n d l i c h, M. B i c h a r a— —1954).

Metalele platinice şi lantanidele fin divizate şi degazate, în vid, la cald, absorb hidrogenul la temperatura ordinară. În alte cazuri este necesară o uşoară încălzire (300 — 400°C). Sistemele respective se descompun cu atît mai uşor cu cît grupa din care face parte elementul este mai mare. Cele mai stabile sînt ale lantanidelor. Sistemele respective au densitate mai mică decît metalul pur. Hidrogenul migrează prin fisurile cristalului pe care îl umflă. Rezultatul poate fi formarea unui adevărat aliaj, în care protonii se găsesc înseraţi împreună cu ionii pozitivi într-o atmosferă de electroni, metalul păstrîndu-şi totuşi asemănarea cu reţeaua iniţială, puţin dilatată.

Sistemul este conductibil, are aspect metalic, rigiditate scăzută faţă de fenomenele de nitrurare şi carburare, cînd atomi mai puţin voluminoşi intră în golurile reţelei. Spectrul lor de raze X arată o structură puţin diferită de a metalului, cu parametrii reţelei puţin crescuţi. Aceeaşi concluzie se poate trage şi din măsurarea densităţii.

Aceste sisteme se consideră adesea ca o soluţie solidă a hidrogenului în metal. Gazul se introduce în stare atomică sau poate ionică în interstiţiile reţelei cristaline a metalului. Aceştia se numesc compuşi interstiţiali sau de inserţie. Componenţii (metalul şi hidrogenul) sînt repartizaţi statistic în reţeaua cristalului mixt. Acest lucru este posibil datorită volumului mic al atomului de hidrogen în raport cu golurile reţelelor metalice. Se

admite că electronii hidrogenului ocupă nivelele vacante în benzile de energie ale metalului.

Energia de formare a hidrurilor interstițiale (31 — 42 kcal/mol) comparabilă cu a celor ionice (33 — 43 kcal/mol) este suficientă pentru a rupe molecula de hidrogen. Cînd hidrogenul ocupă locuri definite în rețea la saturare devine un compus definit. Legăturile pot fi de tip van der Waals, de tip legătură de hidrogen sau covalentă. O parte din hidrogen poate fi adsorbit ca o pătură moleculară superficială. În cazul multor metale se crede că sînt simpli produși de adsorbție sau de absorbție (Ag, Au, Hg, familia fierului, platinei). Fierul electrolitic absoarbe de 100 ori volumul său de gaz, paladiul de 1000 ori, adică 0,6% greut.

În cazul paladiului se formează o soluție solidă care se transformă într-un edificiu cristalin. Parametrul rețelei cubice crește cu 4%. Atomii de hidrogen ocupă locuri ordonate în rețea.

Solubilitatea gazului în metal este guvernată de legea : $S = K\sqrt{p_{H_2}}$ care arată că este vorba de atomi de hidrogen în rețea și nu de molecule de hidrogen. Concentrația de atomi provine din disocierea moleculei de hidrogen, căreia aplicîndu-i legea maselor se obține :

$$[H] = K'' \sqrt{[H_2]}$$

Deci solubilitatea este proporțională cu concentrația în atomi de hidrogen. După legea lui V. Henry se obține (A. Michel, J. Bénard și G. Chaudron—1945).

$$S = K_1 p = K_2\ [C] = K\ \sqrt{p_{H_2}}$$

Hidrura de paladiu are proprietăți reducătoare. Reduce clorura de mercur (II) la mercur metalic. În anumite cazuri, acești compuși tind către o soluție solidă limită, puțin diferită de adevăratele hidruri ionice (Ce, La, Pr, Zn).

Hidruri cu modificarea rețelei. A. Westgren (1931) consideră toate hidrurile compușilor intermetalici soluții interstițiale care conservă structura metalului. Dar în cazul titanului (cubic centrat) și zirconiului (hexagonal compact) trecînd de la hidrura de titan TiH și hidrura de zirconiu ZrH pînă aproape de dihidrura de titan TiH_2 și dihidrura de zirconiu ZrH_2 atomii metalului iau structura de cub cu fețe centrate. C. A. Snavel și D. A. Vaughan (1949) au observat fenomene asemănătoare cînd se trece de la hidrura de crom CrH la dihidrura de crom CrH_2, iar R. E. Rundle (1947) același lucru pentru trihidrura de uraniu UH_3. În acest caz nu mai este vorba de soluții interstițiale obișnuite ci de indivizi fizico-chimici cvasimacromoleculari.

Formarea anionilor de hidrogen. Hidrura de litiu reacționează cu triclorurile de bor, aluminiu și galiu (H. J. Schlesinger—1947) :

$$4\ LiH + AlCl_3 = Li\ [AlH_4] + 3\ LiCl$$

Din soluţii se extrag compuşi bine definiţi : Li $[BH_4]$, Li $[AlH_4]$, Li $[GaH_4]$ care sînt săruri de litiu derivate dela anionii monovalenţi: $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$, $[GaH_4]^-$. Acestea se numesc borohidruri, aluminohidruri şi galohidruri. Borul fixînd un ion H^-, îşi completează octetul şi devine deosebit de stabil ca anion tetrahidroboric $[BH_4]^-$ (H. J. Schloesinger, H. C. Brown —1940).

Şi alte reacţii conduc la aceşti compuşi. În cazul borului se poate substitui triclorura de bor cu B_2H_6 şi hidrura de litiu cu metilat de sodiu :

$$2LiH + B_2H_6 = 2Li\ [BH_4]$$

$$3NaOCH_3 + 2B_2H_6 \rightarrow 3Na\ [BH_4] + B(OCH_3)_3$$

Tetrahidroboratul de sodiu se obţine uşor din hidrură de sodiu şi borat de metil la circa 250°C :

$$4NaH + B(OCH_3)_3 = Na\ [BH_4] + 3CH_3ONa$$

Tetrahidroboratul de sodiu este un agent reducător puternic. Poate fi folosit în soluţie deoarece apa îl descompune foarte încet. Tetrahidroboratul de litiu, solubil în dizolvanţi organici este un reducător neutru folosit în chimia organică (R. F. Nystrom şi W. G. Brown—1947 — 1948). Tetrahidroboratul de sodiu este uşor hidrolizabil în soluţie apoasă şi distrus de acizi :

$$[BH_4]^- + H^+ = H_2 + BH_3$$

Metalohidrurile nu au în mod necesar o structură ionică. De exemplu, Be $(BH_4)_2$ sublimă sub 100°C şi este solubilă în benzen. Borohidrurile $Al[BH_4]_3$, $U[BH_4]_4$ sînt uşor fuzibile (H. I. Schloesinger şi colaboratorii-1940). În hidrurile metalelor de tranziţie (M. L. Green-1965) hidrogenul este un ligand monovalent negativ, care poate fi înlocuit de ionii Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, etc. Ionul H^- coordinat se poate pune în evidenţă prin rezonanţă magnetică nucleară şi prin frecvenţa de vibraţie M-H din infraroşu (1700—2250 cm^{-1}).

Hidruri radicali. Această clasă de hidruri ia naştere sub acţiunea descărcărilor electrice asupra hidrogenului amestecat cu metalul sau cu metalul conţinut în electrozi. Ele s-au recunoscut prin spectrele lor de bandă de vibraţie-rotaţie. Se cunosc HgH, MnH, CdH, AlH etc. Există în atmosfera interstelară. Sînt radicali liberi paramagnetici. Căldura lor de disociere este de circa 50 kcal/grupă-gram. În stele s-au semnalat ·CH şi în petele solare ·NH, ·OH, ·MgH, ·CaH, ·BeH. Existenţa lor la temperaturi înalte poate fi explicată prin prezenţa excesului de hidrogen.

Recunoaştere şi determinare. Hidrogenul se poate recunoaşte prin spectrul său. Ars peste oxid de cupru la roşu formează apă. Amestecat cu hidrocarburi este greu de recunoscut. Numai hidrogenul reduce oxidul de argint la rece sau la 100°C. O soluţie de clorură de Pd(II) 1% permite recunoaşterea a 1/2000 părţi hidrogen dintr-un amestec (H. Philipp-1894). Hidrogenul se dozează prin combustie eudiometrică în

prezența oxigenului. Hidrogenul din substanțele organice se determină prin combustie cu oxigen sau oxid de cupru și prin măsurarea apei formate.

Hidrogenul poate fi dozat pe cale fizică. Amestecurile binare se dozează pe baza densității. Densitatea hidrogenului este foarte diferită de a altor gaze.

Se poate utiliza legea lui Th. Graham de scurgere prin orificii înguste bazată pe relația :

$$v^2/v'^2 = t'^2/t^2 = d'/d$$

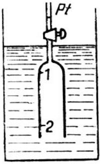


Fig. 22

Timpul de scurgere prin lama de platină a unui volum de gaz între reperele *1* și *2* se măsoară pentru gazele separate (fig. 22) și apoi pentru amestec. Se interpolează cantitatea de gaz X din amestecul $H_2 + X$.

Se poate utiliza pentru dozare conductibilitatea calorică, care este superioară tuturor gazelor. Rezistența unui fir metalic de platină variază cu temperatura cînd este menținut într-un gaz. Trecînd un curent prin fir, acestuia i se ridică temperatura și el cedează căldura gazului, și anume, cu atît mai multă cu cît acesta este mai conductor. Se fac curbe cu amestecuri de gaze cunoscute care se folosesc pentru amestecuri necunoscute.

DEUTERIUL

Simbol: D; $Z = 1$; $A = 2$; Masa atomică = 2,01417

Pentru a interpreta diferența între masa atomică a hidrogenului determinată chimic 1,00799 și spectrografic 1,00778, influențați de descoperirea izotopilor ^{17}O și ^{18}O, R. T. Birge și D. H. Menzel (1931) au admis existența izotopului de masă doi al hidrogenului. H. C. Urey, F. G. Brickwedde și G. M. Murphy l-au observat în spectrul J. J. Balmer (1931), W. Bleakney (1932) la spectrograful de masă, iar R. Grace și K.T. Bainbridge (1932) i-au determinat masa atomică.

În spectrul electronic al atomului de hidrogen, pe lîngă fiecare linie normală se observă o linie foarte slabă deplasată cu circa 2 Å spre lungimi de undă mai scurte. Intensitatea liniilor deuteriului, din spectrul hidrogenului, arată că raportul dintre cei doi izotopi este circa 1 : 5500. Puțin mai tîrziu E. Washburn și H. C. Urey (1932) au observat că electroliza favorizează o separare izotopică realizată de G. N. Lewis și R. T. Mac Donald (1933).

Stare naturală. Deuteriul este foarte răspîndit în natură. El este totdeauna asociat cu hidrogenul obișnuit cu care se găsește în raport 1 : 6000 (R. Viallard—1949). Din cauza aplicării sale în tehnica reactoarelor (W. Goedkoop—1953) el prezintă o deosebită importanță. Apa conține 1,6 g de dideuterură de oxigen la 10 000 g apă, după cum se

constată din măsurători de densitate. Apa de la fundul mărilor și cea din ghețari conține ceva mai multă dideuterură de oxigen decît cea obișnuită. Este vorba de un început de fracționare.

Obținere. Masele celor doi izotopi ai hidrogenului diferă între ele mai mult decît ale oricărui alt element mixt. Deci proprietățile fizice și chimice trebuie să difere mult și operația de separare trebuie să fie relativ ușoară. Eficacitatea procedeului de fracționare izotopică este caracterizată prin factorul de îmbogățire izotopică :

$$S = \frac{(D/H)_{II}}{(D/H)_{I}}$$

care pentru sisteme în echilibru poate fi prevăzut prin calcul.

Se electrolizează apa (acidulată sau alcalinizată) pentru a separa dideuterura de oxigen. Ionul D^+ avînd o supratensiune mai mare decît H^+, dideuterura de oxigen se electrolizează cu o viteză mai mică decît apa obișnuită și se concentrează în apa reziduală neelectrolizată. Dintr-o tonă de apă obișnuită se obțin circa 10 cm^3 de dideuterură de oxigen de puritate 99,99%. Aparatura pentru prepararea dideuterurii de oxigen constă (fig. 23) dintr-o celulă *1* cu anod de platină și catod de nichel răcit cu apă. Ca electrolit servește hidroxidul de potasiu. Intensitatea curentului este 8 A. Gazul exploziv care se degajă trece prin vasul de siguranță *2*, prin

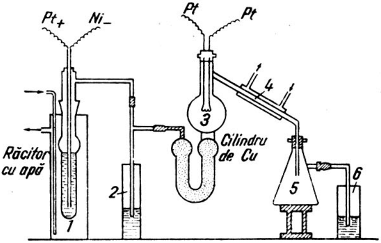


Fig. 23

tubul în U umplut cu nisip, printr-un cilindru de pînză fină de cupru și arde pe filamentul de platină încălzit *3*, pentru a forma apă. Aceasta conține cantități mari de dideuterură de oxigen care se condensează în refrigerentul *4* și se culege în balonul *5*. Tubul de siguranță *6* împiedică schimbul dideuterurii de oxigen cu conținutul de apă din aer.

Factorul de separare prin electroliză este mare :

$$S = \frac{(H/D)_{gaz}}{(H/D)_{electrolit}} \sim 6.$$

Procedeul constă în repetarea electrolizei apei și reducerea volumului din ce în ce mai mult. Gazul provenit de la electroliză este din ce în ce mai bogat în deuteriu. Gazul se recombină pentru a forma apă și dideuterură de oxigen și se adaugă la băile bogate. Apoi se poate executa o adevărată electroliză fracționată. Electroliza în cascadă a fost realizată la scară industrială în anul 1935. R. Walen (1952) a discutat teoria electrolizei în cascadă. Ea s-a realizat ușor în Norvegia datorită resurselor hidroelectrice.

Mecanismul de separare electrolitică constă în formarea atomilor de hidrogen și deuteriu pe electrozi, schimbul lor cu soluția și transformarea lor în specii moleculare. Dacă schimbul este total, echilibrul:

$$H_2O + HD \rightleftarrows HDO + H_2$$

fixează factorul de separare. Acesta coincide cu constanta de echilibru, care este de aproximativ 3,5 la 25°C. Temperatura, densitatea de curent, natura electrolitului, a electrozilor, efectele dinamice (ultrasunetele) influențează factorul de separare. R. H. Fowler (1934) a arătat că procesele de difuziune spre suprafață, mobilitatea ionilor, nu au importanță. Recombinarea atomilor pe suprafața electrodului face să intervină echilibrul (O. Halpern și P. Gross — 1935):

$$M - H + HDO \rightleftarrows M - D + H_2O$$

Cu această ipoteză se calculează un factor de separare de circa 12, care s-a observat efectiv în unele experiențe.

Din dideuterură de oxigen se poate obține deuteriul molecular D_2 prin electroliză sau prin oricare din metodele cunoscute de obținerea hidrogenului din apă.

Uzinele moderne folosesc schimbul izotopic între hidrogenul natural și un compus ca amoniacul sau hidrogenul sulfurat. Are loc echilibrul:

$$NH_3 + 1/2\ D_2 \rightleftarrows NH_2D + 1/2\ \ H_2$$

a cărui constantă este mai mare decît 1. Reacția permite îmbogățirea amoniacului în trideuterură de azot. Se poate face apoi o distilare fracționată a trideuterurii de azot. Trideuterura de azot se oxidează apoi la dideuterura de oxigen. S-au mai folosit și alte metode.

Analiza izotopică a amestecurilor deuterate. Metodele densimetrice folosite la analiza amestecurilor de apă — dideuterură de oxigen dau indicații bune asupra conținutului în deuteriu. Fracțiunea molară în deuteriu este dată de relația (R. Viallard — 1949):

$$N_{D_2O} = \frac{9{,}2547\ \Delta d}{1-0{,}0331d}$$

unde Δd este excesul de densitate al amestecului în raport cu densitatea d a apei normale. Precizia nu este mai mare de 10^{-5}. Densitatea se mai măsoară prin viteza de cădere a unei picături de apă într-un lichid de densitate cunoscută, nemiscibil cu apa.

Metoda refractometrică şi mai ales interferometrică serveşte pentru apele cu conţinut mic în dideuterură de oxigen. După anul 1950 s-au găsit metode spectroscopice.

Proprietăţi fizice. Deuteriul molecular (numit mai corect dideuteriu) este constituit dintr-un amestec de paradeuteriu şi ortodeuteriu. La $-273,16°C$ există 100% ortodeuteriu, iar peste $-133,16°C$ procentul de ortodeuteriu (33%) rămîne practic constant. Presiunea de vapori a deuteriului la punctul triplu este mai înaltă decît a hidrogenului. Presiunea de vapori a ortodeuteriului este mai mare decît a paradeuteriului (K. Clusius — 1935).

Conductibilitatea termică a deuteriului gazos variază cu temperatura. Conductibilitatea termică scade de la parahidrogen, hidrogen normal, ortohidrogen, ortodeuteriu, deuteriu normal la paradeuteriu.

Diametrul molecular al deuteriului la 25°C este $d_{D_2} = 2,15$ Å în raport cu $d_{H_2} = 2,12$ Å. În amestecurile H_2, HD, D_2 se formează ioni triatomici. Se formează mai mulţi ioni H_3^+ şi D_3^+ în raport cu numărul de ioni H_2D^+ şi HD_2^+.

Volumul molar al deuteriului solid la punctul triplu este $v_{D_2} = 20,48$ cm^3, în raport cu volumul molar al hidrogenului care este $v_{H_2} = 23,31$ cm^3. Masa specifică a deuteriului este 0,2059 g/cm^3, iar a hidrogenului 0,089 g/cm^3. Energia de reţea, la 0°K ($-273°C$), a deuteriului este $-274,0$ cal/mol şi a hidrogenului este $-183,4$ cal/mol. Căldurile specifice la presiune constantă sînt egale pentru hidrogen şi deuteriu, iar cele la volum constant sînt diferite (tabelul 16).

Proprietăţi chimice. Din cauza marei diferenţe de masă, vitezele de reacţie cu deuteriu sînt mult mai mici. Reacţiile de deuterare catalitică sînt mai lente decît cele cu hidrogenul.

Deuteriul sau ionul respectiv D^+, deutonul, a fost utilizat imediat ce a fost descoperit ca proectil în lucrările de fizică corpusculară. El este mai activ decît hidrogenul din acest punct de vedere.

Deuteriul atomic se formează prin acţiunea descărcărilor electrice asupra deuteriului molecular. Deuteriul atomic se mai formează prin descompunerea fotosensibilizată a moleculei de deuteriu D_2 cu radiaţia de rezonanţă 2537 Å (E. W. R. Steacie, N. W. F. Phillips — 1936)

$$Hg + h\nu = Hg^x$$

$$Hg^x + D_2 = Hg + 2D$$

Deuteriul substituie, uneori rapid, hidrogenul din constituţia unor substanţe (apă, amoniac şi hidrocarburi). Schimbul cu apă se face în parte pe perete cu energia de activare de 12 kcal. Deuteriul reacţionează cu metanul numai peste temperatura de 170°C, înlocuind hidrogenul. Energia de activare pentru substituţia fotosensibilizată a hidrogenului cu deuteriu în metan este 12,5—14 kcal.

Tabelul 16. **Proprietăți fizice comparative**

Proprietățile	H_2	D_2	H_2O	D_2O	HDO
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	−252,7	−249,5	100	101,4	101,76
Temperatura de topire, °C	−259,2	−254,5	0	+3,8	+2,2
Temperatura critică, °C	−239,9	—	374,2	371,5	—
Temperatura la punctul triplu, °C	−259,2	−254,6	0,01	3,81	
Densitatea la 20°C			0,99820	1,1059	
Temperatura densității maxime, °C			4	11,6	
Densitatea solidului la topire, g/cm^3			0,917	1,017	
Căldura specifică la 15°C, cal/g			1,000	1,018	
Căldura latentă molară de vaporizare la fierbere, cal/mol	220	302	9700	9900	9850
Căldura latentă molară de topire, cal/mol	28	52	1436	1510	
Indicele de refracție n_D la 20°C			1,3330	1,3284	
Mobilitatea ionilor H^+ sau D^+ în H_2O sau D_2O, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$			315,2	213,7	
Constanta dielectrică la 25°C			81	78	
Produs ionic la 25°C			$1 \cdot 10^{-14}$	$\sim 0,2 \cdot 10^{-14}$	
Masa atomică	1,00817	2,01473			
Energia de disociere, kcal/mol	−104,2	−104,5			

COMBINAȚIILE DEUTERIULUI

Hidrura de deuteriu. Amestecurile de hidrogen și deuteriu nu reacționează spontan. Studiul echilibrului :

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

arată că la temperaturi joase sînt prezente, numai molecule de hidrură de deuteriu. Aceasta se prepară prin acțiunea dideuterurii de oxigen asupra hidrurii de litiu :

$$LiH + D_2O = LiOD + HD$$

sau a apei H_2O asupra B_2D_6 cînd se obține un amestec cu 85% HD. Hidrura de deuteriu se mai obține prin acțiunea dideuterurii de oxigen asupra tetrahidroaluminatului de litiu. Astăzi există în stare de puritate 99,8% (A. Fookson, P. Pomerantz. E. H. Rich — 1951). Studiul spectrelor de masă arată că prin bombardare cu electroni de 70 V hidrura de deuteriu trece integral în ionul HD^+.

A fost amplu studiată reacția de schimb :

$$H_2O + HD \rightleftarrows HOD + H_2$$

pentru care constanta de echilibru în cazul în care apa este gazoasă are valoarea $K = 3,88$, la 25°C, iar în cazul în care apa este lichidă are valoarea $K = 3,87$.

Echilibrul de schimb cu amoniacul :

$$NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2$$

se stabilește ușor în prezența unui catalizator de platină.

Deuteriul molecular (*dideuteriul*). Metoda cea mai utilizată pentru obținerea deuteriului molecular folosește electroliza dideuterurii de oxigen. La începutul electrolizei se degajă mai mult hidrogen.

Pentru reducerea dideuterurii de oxigen se pot folosi metalele alcaline și alcalino-pămîntoase. Zincul și mai ales magneziul la 500°C au dat rezultate bune. Dideuterura de oxigen poate fi descompusă și cu fier la roșu.

Reacțiile deuteriului molecular. Deuteriul molecular poate reacționa cu hidrogenul spre a se forma hidrura de deuteriu, numai în prezeță de catalizatori (Ni, Pt) :

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

Studiul reacției fotochimice între deuteriu și clor arată că deuteriul reacționează mai lent decît hidrogenul. Reacțiile determinante de viteză sînt :

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

$$Cl + D_2 \rightarrow DCl + D$$

Bromul reacționează și el cu deuteriul mai lent decît cu hidrogenul, printr-un mecanism în lanț, formîndu-se acid bromhidric. Reacția determinantă de viteză este :

$$Br + D_2 \rightarrow DBr + D$$

iar reacția rapidă, puternic exotermă care asigură desfășurarea procesului este :

$$D + Br_2 \rightarrow DBr + Br$$

Întreruperea lanțului se datorește procesului de recombinare :

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$$

prin șoc triplu.

Combinarea deuteriului cu oxigenul are loc printr-o reacţie în lanţ ca şi în cazul hidrogenului. Combinarea are loc şi printr-o reacţie fotosensibilizată, cînd amestecul de gaz electrolitic ce conţine vapori de mercur este iluminat de radiaţia cu lungime de undă $\lambda = 2577$ Å. Se produc atomi de deuteriu prin dezactivarea atomilor de mercur. Deuteriul reacţionează cu oxidul de carbon în prezenţa unui catalizator de nichel la 27°C şi cu dioxid de carbon la 310°C:

$$CO + 3D_2 \rightarrow CD_4 + D_2O$$

$$CO_2 + 4D_2 \rightarrow CD_4 + 2D_2O$$

În contact cu un catalizator de nichel, deuteriul se fixează la dubla legătură etilenică dînd $C_2H_4D_2$. Reacţia este însoţită de o reacţie de schimb în care se obţine C_2D_6. Deuterarea şi marcarea compuşilor biologici este foarte importantă.

Reacţii de schimb. Deuteriul poate fi disociat cu atomi de mercur excitaţi în starea 6^3P_1, care se dezactivează în acest proces:

$$Hg^x + D_2 \rightarrow Hg + 2D$$

Ortodeuteriul prin reacţie cu atomii de deuteriu poate fi convertit în paradeuteriu:

$$D + oD_2 \rightarrow pD_2 + D$$

Schimbul deuteriului cu hidrogenul molecular are loc conform reacţiilor:

$$D + H_2 \rightleftarrows HD + H$$

şi

$$H + D_2 \rightleftarrows HD + D$$

Acest schimb a fost studiat în fază omogenă (G. Boato, G. Careri — 1954) cît şi pe cuarţ la 720°C (A. şi L. Farkas — 1935) cînd decurge cu o viteză mai mare. S-a studiat de asemenea reacţia de schimb:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

pe diferite suprafeţe active. Reacţia poate fi provocată printr-un efect radiochimic (acţiunea razelor α asupra amestecului) cînd decurge printr-un mecanism în lanţ (W. Mund, J. de Ment, M. van Mersche 1947—1950). Schimbul deuteriului cu acidul clorhidric are loc pe paladiu la 180°C (H. Urey şi G.K. Teal — 1935):

$$D_2 + HCl \rightleftarrows DH + DCl$$

Reacţia decurge prin echilibrele :

$$D_2 + HCl \rightleftarrows DH + DCl$$

$$DH + HCl \rightleftarrows H_2 + DCl$$

$$D_2 + 2HCl \rightleftarrows H_2 + 2DCl$$

Schimbul de mai sus poate fi provocat şi fotochimic, cînd sînt importante alte procese (P. A. Leighton, P. C. Cross — 1938). Reacţia de schimb a deuteriului cu apa, cu formare de dideuterură de oxigen şi hidrogen :

$$D_2 + H_2O \rightleftarrows DOD + HD_2$$

are loc într-un mod mai complex la care participă reacţiile :

$$D_2 + H_2O \rightleftarrows HOD + HD ;$$

$$H_2O + HD \rightleftarrows HOD + H_2 ;$$

$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HOD ;$$

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

Echilibrul se poate atinge şi în prezenţa catalizatorilor. L. Farkas şi H. W. Melville (1936) au studiat reacţia sensibilizată de mercur între deuteriu şi vaporii de apă şi reacţia între hidrogen şi vaporii de oxid de dideuteriu. În anul 1935 K. Wirts a studiat schimbul între deuteriu şi amoniac determinînd constantele de echilibru pentru reacţiile :

$$NH_3 + NHD_2 \rightleftarrows 2NH_2D$$

$$NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2$$

$$ND_3 + NH_2D \rightleftarrows 2NHD_2$$

Schimbul se poate realiza atît în fază omogenă cît şi în fază eterogenă. O reacţie de schimb fotosensibilizată are loc şi cu hidrogenul fosforat (H. W. Melville, J. L. Bolland — 1937). Reacţia de schimb cu diboranul decurge pin intermediul disocierii acestuia :

$$B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$$

urmată de un proces rapid :

$$BH_3 + D_2 \rightarrow BH_3D_2$$

Combinaţia formată reacţionează rapid cu diboranul:

$$BH_3D_2 + B_2H_6 \rightarrow B_2H_5D + BH_3 + HD$$

Au fost cercetate reacţiile de schimb cu metanul, etanul, propanul, etilena, benzenul etc. Ele sînt importante pentru analiza mecanismelor catalizei sau pentru prepararea unor compuşi ai deuteriului. Se cunosc multe combinaţii ale deuteriului (tabelul 17).

Fluorura de deuteriu. Această substanţă a fost preparată prin acţiunea deuteriului gazos asupra fluorurii de argint la 110°C (W. H. Claussen, J.H. Hildebrand — 1934). Presiunea de vapori este mai mare decît a hidrogenului. Asociaţia acestui compus în fază de vapori este cauza unor anomalii.

Tabelul 17. **Punctele de fierbere şi de topire ale unor compuşi hidrogenaţi şi deuteraţi**

Combinaţia	p.t., °C	p.f., °C	Combinaţia	p.t. °C	p.f., °C
DF		18,7	D_2S		−86
HF		20	H_2S		−85,5
DCl	−115	−81,5	ND_3	−31	−73,5
HCl	−111	−85	NH_3	−33,3	−78
DBr	−87,5	−67	CD_4		−184
HBr	−87	−67	CH_4		−182,5
DI	−51,5	−36	C_6D_6	79,5	6,8
HI	−51	−35,5	C_6H_6	80,1	5,5

Clorura de deuteriu. Clorura de deuteriu se poate prepara prin acţiunea oxidului de dideuteriu asupra diclorurii de magneziu la 600°C, triclorurii anhidre de aluminiu (B. Post şi C.F. Hiskey — 1951), diclorurii de tionil, pentaclorurii de fosfor, sau clorurii de benzoil:

$$3D_2O + 2AlCl_3 = Al_2O_3 + 6DCl$$

Spectrul în infraroşu al acidului clorhidric şi DCl i-a permis lui J.D. Hardy, şi D.M. Dennison (1932) să confirme existenţa izotopului hidrogenului.

Clorura de deuteriu reacţionează cu acetatul de argint formînd acetatul de deuteriu:

$$CH_3COOAg + DCl = CH_3COOD + AgCl$$

şi reacţionează cu benzenul în prezenţa triclorurii de aluminiu, deuterîndu-l.

Bromura de deuteriu. Se poate prepara trecînd amestecul de brom și deuteriu peste un fir de platină încălzit la 400°C sau din dideuterură de oxigen și pentabromură de fosfor (M. de Hemptinne, J. Jungers, J. M. Delfosse — 1938). Bromura de deuteriu se adiționează la legătura etilenică și acetilenică și poate avea loc și un schimb.

Iodura de deuteriu. Iodura de deuteriu a fost preparată încălzind un amestec de iod și deuteriu în prezența unui fir de platină la 350—450°C. Se mai poate prepara în apă grea din dideuterură de sulf și o suspensie de iod la rece. Poate fi folosită ca agent deuterant.

Cianura de deuteriu. Se prepară printr-o reacție de dublu schimb între fosfatul de deuteriu și cianură de potasiu în dideuterură de oxigen (G. F. Hyde, D. F. Hornig — 1952):

$$D_3PO_4 + 3KCN = K_3PO_4 + 3DCN$$

Se topește la —12°C și fierbe la 25,9°C.

Dideuterura de sulf. Se poate prepara dideuterură de sulf plecînd de la sulfură de aluminiu (III) anhidră și redistilată cu apă grea:

$$Al_2S_3 + 3D_2O = Al_2O_3 + 3D_2S$$

Au fost studiate spectrele de absorbție în infraroșu și Raman ale acestei combinații. Dideuterura de sulf dă reacții de schimb cu hidrogenul, hidrogenul sulfurat și apa.

Trideuterura de azot și derivații săi. Trideuterura de azot ND_3 se prepară prin acțiunea dideuterurii de oxigen asupra azoturii de magneziu (II):

$$3D_2O + N_2Mg_3 = 3MgO + 2ND_3$$

Pornind de la un model piramidal simetric, W. R. Manning (1936) a explicat în mod satisfăcător spectrul din infraroșu al acestei combinații. D. F. Stedman (1952) a arătat prin metodele spectrometriei de absorbție că amoniacul parțial deuterat prezintă o distribuție a varietăților izotopice diferită de cea statistică. Sînt favorizate moleculele simetrice. În acest sens s-au cercetat constantele de echilibru pentru reacțiile:

$$2NH_3 + ND_3 \rightleftarrows 3NH_2D$$

$$NH_3 + 2ND_3 \rightleftarrows 3NHD_2$$

Diamoniacatul diboranului $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ în trideuterură de azot lichidă schimbă rapid hidrogenul cu deuteriul cu formarea $B_2H_6 \cdot 2ND_3$, ceea ce exclude posibilitatea ca diamoniacatul respectiv să fie donor de protoni

prin intermediul combinaţiei $(ND_3H)_2 - B_2H_4$ (A. B. Burg — 1947). Studiul fotodescompunerii trideuterurii de azot în comparaţie cu amoniacul, atît direct cît şi fotosensibilizat, a contribuit la elucidarea rolului procesului de scindare fotochimică a unui hidrogen din amoniacul obişnuit.

Clorura de tetradeuteriu-azot. Această combinaţie s-a preparat direct prin acţiunea clorurii de deuteriu asupra trideuterurii de azot (A. Smits, G. J Müller — 1937) în soluţie de dideuterură de oxigen:

$$ClD + ND_3 = (ND_4)\ Cl$$

Bromura de tetradeuteriu-azot. Această combinaţie se prepară printr-o reacţie de schimb între dideuterura de oxigen şi bromura de amoniu (E. L. Wagner, D. F. Hornig — 1950). La circa 125°C structura sa este de tip cub cu feţe centrate. Ca şi pentru clorură, în spectrul în infraroşu au fost observate benzi pentru ioni de tipul ND_3H^+ şi $ND_2H_2^+$.

Iodura de tetradeuteriu-azot. Această combinaţie s-a preparat ca şi bromura respectivă. La temperatura obişnuită are o structură cubică cu feţe centrate (H. A. Lévy, S. W. Peterson — 1953). Ultimele trei combinaţii prezintă puncte de tranziţie.

Trideuterura de fosfor. A fost preparată prin acţiunea dideuterurii de oxigen asupra difosfurii de tricalciu din care s-a îndepărtat orice gaz:

$$3D_2O + P_2Ca_3 = 2PD_3 + 3CaO$$

Din analiza benzilor de absorbţie se trage concluzia că molecula are o structură piramidală. Formează o reţea moleculară. A fost studiată descompunerea sa termică, fotodescompunerea şi descompunerea fotosensibilizată. Oxidarea trideuterurii de fosfor are loc cu explozie.

Combinaţii ale deuteriului de tipul oxiacizilor. Amestecînd oxidul de diclor (anhidrida hipocloroasă) cu vapori de dideuterură de oxigen se formează hipocloritul de deuteriu:

$$Cl_2O + D_2O = 2DClO$$

Percloratul de deuteriu se prepară printr-o reacţie de schimb între acidul percloric şi dideuterură de oxigen:

$$HClO_4 + D_2O = DClO_4 + DHO$$

Sulfatul de dideuteriu se prepară prin următoarele reacţii:

$$D_2O + SO_3 = D_2SO_4$$

$$SO_2Cl_2 + 2D_2O = D_2SO_4 + 2DCl$$

Reacţionează cu acetatul de potasiu sau de bariu conform reacţiilor:

$$2CH_3COOK + D_2SO_4 = 2CH_3COOD + K_2SO_4$$

$$(CH_3COO)_2Ba + D_2SO_4 = 2CH_3COOD + BaSO_4$$

Se mai cunosc o serie de acizi și săruri deuterate.

Deuteruri metalice. În cazul deuteriului se cunosc aceleași clase de deuteruri ca și cele de hidruri. Deuterura de litiu se obține fie direct din elemente, fie printr-o reacție de schimb :

$$D_2 + 2Li = 2LiD$$

$$D_2 + 2LiH = 2LiD + H_2$$

Are o structură de tip clorură de sodiu. Deuterura de soidu a fost preparată direct din elemente la 350°C (L. Hackspill, A. Borocco — 1939). Tot prin acțiunea deuteriului asupra metalelor încălzite se obțin KD, RbD și CsD. Pentru deuterurile elementelor din grupa pămînturilor rare au fost propuse formulele LaD_3, CeD_3, Gd_2D_3, GdD_2. Au mai fost preparate deuteruri de zirconiu, toriu, niobiu, uraniu, mangan, fier, nichel, paladiu, platină. În unele cazuri se presupune că metalele de tranziție adsorb deuteriu la suprafață, alteori în masă. Este interesantă prepararea tetradeuteroaluminatului de litiu conform reacției :

$$4DLi + AlCl_3 \xrightarrow{\text{eter}} LiAlD_4 + 3LiCl$$

În amestec cu deuterura de litiu se folosește ca agent de reducere și de deuterare (E. Eliel — 1949).

TRITIUL

Simbol : T ; $Z = 1$; $A = 3$; Masa atomică = 3,016

E. Rutherford, M. L. E. Oliphant și P. Harteck (1934) au obținut tritiul în reacția :

$$^2_1D + ^2_1D \rightarrow ^1_1H + ^3_1T$$

M. Eidinoff (1947) a arătat că în hidrogenul natural se găsește în proporție de circa 10^{-18}. În hidrogenul atmosferic, tritiul se găsește în cantitate de $4 \cdot 10^{-15}$.

Formare și obținere. Tritiul se formează bombardînd cu un fascicul de deutoni o țintă formată dintr-un bloc de ditritură de oxigen solidă ținută la temperatura azotului lichid, sau o sare de tetradeuteriu-azot sau fosfat de deuteriu. Există o serie de alte reacții în care se formează tritiu :

$$^6_3Li + ^1_0n \rightarrow ^4_2He + ^3_1T \qquad \text{(H. J. Taylor, M. Goldhaber—1935)}$$

$$^9_4Be + ^2_1D \rightarrow ^8_4Be + ^3_1T \qquad \text{(Q. D. O'Neal, M. Glodhaber—1940)}$$

Tritiul gazos (ditritiul) în contact cu oxid de cupru la 300°C se transformă în ditritură de oxigen. Ditritura de oxigen T_2O poate fi redusă de

magneziu sau amalgamul de magneziu la tritiu. Tritiul se formează în pile nucleare printr-o reacție de captură $^2D(n, \gamma)^3T$ și poate fi separat prin electroliză. Ditritura de oxigen poate fi electrolizată în aceleași condiții ca și dideuterura de oxigen. Datorită marii diferențe de masă, factorul de separare este mai ridicat (J. Horiuti, T. Nakamura — 1950). Pentru un electrod de platină pe care are loc un mecanism catalitic, acesta este 16,1. Tritiul se recunoaște și se dozează cu camera de ionizare și cu diferite tipuri de contori.

Proprietăți fizice. În scara fizică are masa atomică 3,017004 ± 0,000020. Posedă spinul nuclear 1/2 (Statistica E. Fermi-P. Dirac). Tritiul este radioactiv (L. W. Alvárez, R. Cornog — 1939):

$$^3_1H^x \rightarrow ^3_2He + \beta$$

Perioada radioactivă este de 31 ani. Tritiul este nociv atunci cînd se găsește în concentrație mai mare fiind un agent ionizant. Este folosit în chimia nucleară ca țintă care conține tritiu, ca fascicule de ioni T^+ sau în diferite reacții nucleare. Tritiul molecular se găsește în formă orto și para. Concentrația formei orto crește cu temperatura.

Combinațiile tritiului. Nu există o chimie a tritiului, ca a deuteriului, din cauza rarității și a radioactivității sale. Interesul său ca trasor se pare că este mare. S-au studiat echilibrele de disociere și de schimb cu acizii halogenați pentru a se pune în evidență existența halogenurilor de tritiu. Hidroxidul de tritiu se formează în echilibrele izotopice:

$$H_2O + HT \rightleftarrows HOT + H_2$$

$$H_2O + T_2O \rightleftarrows 2HOT$$

Se cunoaște ditritura de oxigen solidă și tritura de oxigen. Ditritura de oxigen se obține prin oxidarea tritiului aproape pur pe oxid de cupru (L. Grossweiner, M. Matheson — 1952). S-a obținut și sulfatul de tritiu, din care tritiul poate fi ușor înlocuit prin reacții de schimb. Tritura de litiu LiT se obține prin schimb cu hidrura de litiu la 350°C:

$$HT + LiH \rightleftarrows LiT + H_2$$

Se cunoaște tetratrituroaluminatul de litiu.

Tritiul ca trasor în chimie. Tritiul a fost folosit pentru studiul mecanismelor de reacție. Acidul fumaric în prezența ditriturii de oxigen manifestă un schimb izotopic foarte slab cu hidrogenul legat direct de carbon. Se constată că legătura C—T este mai puțin reactivă decît C—H. S-a folosit tritiul spre a stabili reversibilitatea unor reacții, mecanismul unor reacții catalitice, viteze de schimb etc.

Folosirea unor reactivi organici marcați cu tritiu a permis efectuarea unui mare număr de studii biologice în ce privește țesuturile și organele.

GRUPA A VII-A PRINCIPALĂ. HALOGENII

Elementele grupei a VII-a principale sînt: fluorul, clorul, bromul, iodul și astatinul. Aceste elemente sînt nemetale tipice spre deosebire de elementele grupei a VII-a secundare care sînt metale. Între elementele grupei principale și ale grupei secundare analogia este destul de redusă.

Proprietățile fizice ale halogenilor sînt date în tabelul 18. Așa cum rezultă din acest tabel, halogenii reprezintă o familie destul de omogenă. Starea de agregare se schimbă de la fluor care este un gaz, ca și clorul, la astatin care este un solid ca și iodul, trecînd printr-un lichid care este bromul. Culoarea halogenilor se intensifică pe măsura creșterii masei atomice. Pe lîngă acestea densitatea, indicele de refracție, punctele de topire și de fierbere, căldurile de topire și vaporizare, raza ionică, constanta dielectrică a solidului, cresc cu numărul de ordine. Elementul cel mai instabil este fluorul datorită reactivității sale. Instabilitatea scade de la fluor la iod.

În capul acestei grupe se plasează hidrogenul ținînd seamă că în acest fel el se găsește înaintea heliului. În consecință, hidrogenul poate forma ioni H^- cu configurația electronică a heliului, în hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În acest sens molecula de hidrogen poate fi considerată ca hidracidul elementului hidrogen.

În stare gazoasă toate moleculele sînt diatomice. Stabilitatea moleculei X_2 scade de la fluor la iod. Disocierea halogenilor este din ce în ce mai ușoară de la fluor la iod. Clorul posedă la temperatura obișnuită o densitate de vapori ceva mai mare, ceea ce s-a interpretat prin existența moleculei Cl_4. Densitatea sa devine normală la 200°C.

Niciunul din halogeni nu apare liber în natură. Aceasta se datorește reactivității mari a moleculelor X_2 care tind să treacă în combinații stabile mai ales sub formă de ioni monoatomici negativi. Combinațiile acestea au caracter de săruri. De aici numele de halogeni (*als* = sare și *gennao* = a zămisli).

Afinitatea electronică a halogenilor scade cu creșterea numărului atomic, în acord cu creșterea numărului de straturi electronice de ecranare a acțiunii nucleului și cu creșterea volumului atomului. Fluorul este cel mai electronegativ element și deci cel mai puternic agent de oxidare. Potențialele standard de electrod ale reacțiilor:

$$X_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2X^-$$

scad de la fluor la iod. O energie de hidratare mare caracteristică ionilor mici contribuie la valoarea mare a lui $E°$ găsită pentru fluor. Căldura de hidratare (10 pentru Cl^- și 3,5 pentru I^-) este rațional să scadă cu creșterea numărului atomic, ca urmare a densității de sarcină descrescîndă, datorită volumului ionic crescător.

Tabelul 18. **Proprietățile fizice ale halogenilor**

Proprietăți	Fluorul	Clorul	Bromul	Iodul	Astatinul
Starea de agregare	Gaz	Gaz	Lichid	Solid	Solid
Culoarea gazului	Galben-slab	Galben-verzui	Brun-roșcat	Violet	—
Culoarea solidului	Incolor	—"—	Roșu-închis	Negru	—
Punctul de topire, °C	−223	−100,98	− 7,3	114	—
Punctul de fierbere, °C	−187	− 34,05	58,78	183	—
Masa atomică	19,00	35;457	79;916	126,92	211 (izotop stabil)
Numărul de masă	19	35;37	79;81	127	211, 215, 216, 218
Numărul atomic	9	17	35	53	85
Căldura de topire, cal/mol	—	1,531	2,580	3,650	
Căldura de vaporizare, cal/mol	1,640	4,878	7,418	10,388	
Densitatea lichidului la p.f., g/cm^3	1,108	1,557	2,948	3,706	
Căldura de disociere, cal/mol	37,700	56,900	45,200	35,400	
Căldura de formare a hidracizilor, la 18°C și 1 atm, kcal	63,991	22,030	8,650	− 5,926	
Afinitatea electronică, eV	4,13	3,75	3,53	3,2	
Potențialul de ionizare, V	17,34	12,95	11,80	10,6	
Electronegativitatea	2,45	2,85	3,10	4,15	
Raza ionică, Å	1,33	1,81	1,96	2,20	
Raza covalentă, Å	0,64	0,99	1,11	1,28	
Constanta dielectrică a solidului	—	2,0	3,2	4,0	
Susceptibilitatea ionică, 10^6	9,2	22,4	33,4	50,2	
Potențialul redox standard E°, V	2,85	1,3583	1,087	0,5345	
Densitatea gazului față de aer la fierbere	1,26	2,49	3,18	8,8	
Temperatură critică, °C	−129	144	311	553	

Fluorul şi iodul prezintă cîte un singur izotop natural (^{19}F, ^{127}I, clorul şi bromul cîte doi izotopi ^{35}Cl (75,4%), ^{37}Cl (24,6%); ^{79}Br (50,52%), ^{81}Br (49,48%). Aceste elemente prezintă însă numeroşi izotopi artificiali, radioactivi.

Elementele din această gupă posedă configuraţiile electronice din tabelul 19. Se observă că fiecare halogen posedă în stratul de valenţă şapte electroni. Configuraţia generală a elementelor din această grupă se poate nota $(ns)^2$ $(np)^5$. Acestor elemente le urmează imediat în sistem gazele rare.

Tabelul 19. **Configuraţiile electronice ale halogenilor**

Stratul	K	L		M			N				O			P	
Substratul / Elementul	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
$_9$Fluor	2	2	5												
$_{17}$Clor	2	2	6	2	5										
$_{35}$Brom	2	2	6	2	6	10	2	5							
$_{53}$Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			
$_{85}$Astatin	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5

Tendinţa de a realiza configuraţia electronică a gazului rar care urmează prin captarea unui electron este reflectată de afinitatea electronică:

$$X + e^- \rightarrow X^-$$

Această tendinţă scade în grupă pe măsura creşterii razei ionice r_{X^-} şi atomice r_X. În acelaşi sens scade energia necesară pentru a expulza primul electron (potenţialul de ionizare). Această variaţie se explică prin scăderea forţelor de atracţie ale nucleului asupra electronilor periferici, pe măsura creşterii dimensiunilor atomilor. Starea de anion este uşor accesibilă pentru toţi halogenii, pe cînd cea de cation este foarte puţin probabilă pentru fluor şi din ce în ce mai uşor de obţinut pentru ceilalţi halogeni dat fiind ordinul de mărime al energiilor implicate.

Ca urmare a scăderii afinităţii electronice cu creşterea numărului de ordine are loc punerea în libertate a halogenilor mai grei din săruri de către cei mai uşori. Astfel se pot scrie reacţiile:

$$F_2 + 2Cl^- = 2F^- + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$$

$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$

În prima reacție echilibrul se deplasează spre dreapta, afinitatea fluorului pentru electroni fiind mai mare decît a clorului. În consecință, fluorul captează electronul pe care-l posedă clorul ca anion punîndu-l în libertate sub formă de clor elementar.

Fenomenul se petrece invers în cazul acizilor oxigenați ai halogenilor și a sărurilor lor, în care tendința crescîndă de a forma legături covalente determină o înlocuire inversă din sărurile respective :

$$I_2 + 2ClO_3^- = 2IO_3^- + Cl_2$$

Conductibilitatea electrolitică a ionilor negativi de halogen la diluție infinită și 18°C are valori care la prima vedere par curioase :

$$\Lambda_{\infty, F^-} = 47{,}6\ \Omega^{-1}\cdot cm^2 ;\ \Lambda_{\infty, Cl^-} = 66{,}3\ \Omega^{-1}\cdot cm^2 ;$$

$$\Lambda_{\infty, Br^-} = 68{,}2\ \Omega^{-1}\cdot cm^2 ;\ \Lambda_{\infty, I^-} = 66{,}8\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$$

Mobilitatea cea mai mare ar trebui să o aibă ionul F^- datorită razei sale ionice mai mici. Pentru a interpreta valorile de mai sus trebuie să se ia în considerare faptul că ionii respectivi se hidratează și se mișcă în cîmp electric sub formă hidratată. Din cifrele de mai sus rezultă că fluorul are o puternică tendință de hidratare, ceea ce este normal. Căldurile de hidratare ale ionilor negativi (kcal/mol) scad de la fluor la iod :

$$Q_{F^-} = 128 ;\ Q_{Cl^-} = 96{,}9 ;\ Q_{Br^-} = 92{,}2 ;\ Q_{I^-} = 85{,}8.$$

În stare solidă, halogenii formează rețele moleculare. Structura fluorului solid nu este cunoscută. Bromul și iodul cristalizează în sistemul rombic în foi. Clorul cristalizează în sistemul patratic.

Configurația electronică de gaz rar a halogenilor se poate atinge și prin punere în comun, adică prin formarea unei legături covalente normale. În acest caz, electronul impar p_z din configurația : $ns^2, np_x^2, np_y^2, np_z$ este pus în comun cu electronul impar al altui atom. Se formează molecule de tipul X_2 sau HX. Prin difracție de electroni sau de raze X, prin studiul spectrelor de rotație-vibrație, a momentelor de dipol se dovedește structura moleculară a compușilor formați prin mecanismul respectiv :

$$:\ddot{\underset{..}{X}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{X}}: = :\ddot{\underset{..}{X}}:\ddot{\underset{..}{X}}:$$

Distanțele interatomice cresc cu numărul de ordine. Căldura de disociere a fluorului explică reactivitatea sa chiar la temperaturi joase.

La temperatura ordinară (20°C) toţi hidracizii halogenilor sînt gaze incolore cu miros înţepător. Se pot lichefia şi solidifica prin scăderea temperaturii. Atît în stare lichidă cît şi solidă sînt incolori. Hidracizii halogenilor perfect puri nu conduc curentul electric ceea ce arată că nu au structură polară. Deosebirea mare între punctele de topire ale halogenurilor alcaline şi ale hidracizilor halogenilor este o altă dovadă. În plus, energia de disociere în ioni liberi a acizilor halogenaţi cristalini este mult mai mare decît a halogenurilor alcaline, deşi volumele moleculare ale acizilor şi halogenurilor sînt comparabile. Momentele de dipol mici ale hidracizilor halogenilor, distanţele interatomice mici în raport cu razele ionice ale halogenilor reflectă faptul că atomul de hidrogen a pătruns în învelişul electronic exterior al halogenului, formînd o structură asemănătoare gazelor nobile, destul de stabilă. Aceasta explică conductibilitatea electrică mică, punctele de topire joase şi alte proprietăţi. Totuşi stabilitatea hidracizilor halogenilor este mai mică decît a atomilor de gaze nobile, aşa cum rezultă şi din faptul că gazele nobile nu prezintă un moment de dipol, pe cînd hidracizii posedă momente de dipol. Procentul de legătură ionică arată că în faza gazoasă, dubletul de electroni este deplasat spre halogeni într-o măsură tot mai mare, o dată cu scăderea numărului de ordine.

Un mediu ionizant, ca apa, determină formarea unor ioni în cazul hidracizilor. Are loc reacţia :

$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-_{aq}$$

Soluţiile apoase conduc bine curentul electric cu excepţia acidului fluorhidric care se disociază mai puţin datorită asocierii prin legături de hidrogen :

$$F^- + HF \rightleftarrows [HF_2]^-$$

În soluţii concentrate are loc reacţia :

$$2HF \rightleftarrows H^+ + [HF_2]^-$$

sau ţinînd seama de hidratarea protonului se poate scrie :

$$2HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [HF_2]^-$$

Din conductibilitatea electrică moleculară a fluorurilor neutre se deduce că acidul fluorhidric nu este un acid polibazic. Energia mare de formare a ionului complex $[HF_2]^-$ datorită razei ionice mici a fluorului în comparaţie cu ceilalţi halogeni, explică de ce ceilalţi halogeni nu formează astfel de ioni complecşi. Disociaţia electrolitică are loc datorită faptului că ionii de hidrogen sînt atraşi prin forţe aproximativ egale ca şi ionii de halogeni de moleculele dizolvantului. Pe lîngă aceasta procesul este favorizat şi de energia mare de hidratare a protonului. Constantele fizice (densitate, puncte de topire şi fierbere etc.) cresc pe măsura creşterii masei atomice

cu excepţia acidului fluorhidric (din cauza asocierii prin legături de hidrogen). Stabilitatea hidracizilor halogenilor scade cu creştererea masei moleculare aşa cum se observă din căldura de formare (v. tabelul 18). Acidul fluorhidric este cel mai stabil, după cum rezultă şi din distanţa interatomică mică. Cu creşterea masei moleculare creşte acţiunea reducătoare. Acest factor influenţează metodele de preparare ale acizilor bromhidric şi iodhidric. Toţi hidracizii halogenilor sînt incolori. Volumele ionice ale Cl^-, Br^-, şi I^- în soluţie sînt mai mici decît în cristale.

Tendinţa de polarizare a acidului fluorhidric lichid este aşa de mare încît se formează o legătură electrostatică între două molecule formîndu-se un dimer. Ionul $[FHF]^-$ derivă de la sarea [FHF]K. Efectul Raman arată că liniile 595 şi 604 cm^{-1} se datoresc unei vibraţii total simetrice a ionului FHF^-. S-a observat o dedublare a acestor linii ceea ce se poate interpreta fie printr-o rezonanţă între două configuraţii, fie printr-o cuplare a oscilaţiilor ionului în celula elementară (L. Cutre, J. P. Mathieu — 1949).

Tendinţa de a se coordina a hidracizilor este ilustrată de formarea unor combinaţii complexe, conform reacţiei:

$$MX_3 + HX \rightleftarrows HMX_4$$

Stabilitatea combinaţiilor complexe ale fluorului este foarte mare în raport cu a celorlalţi, din cauza volumului mic al ionului de fluor. Astfel, în timp ce acidul tetrafluoroboric HBF_4 este stabil, acidul tetraiodoboric HBI_4 nu există. Ionul hexafluoroaluminat $[AlF_6]^{3-}$ este foarte stabil în comparaţie cu ceilalţi halogenoaluminaţi.

Hidracizii halogenilor formeză hidraţi: $HCl \cdot H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot 3H_2O$, $HBr \cdot 2H_2O$, $HBr \cdot 3H_2O$, $HBr \cdot 4H_2O$, $HI \cdot 3H_2O$ şi $HI \cdot 4H_2O$.

Apariţia unor amestecuri azeotrope este tipică pentru soluţiile hidracizilor. Aceste amestecuri nu corespund unor combinaţii între apă şi acizii respectivi, deoarece compoziţia variază continuu, pe măsura variaţiei presiunii.

Distanţa interatomică, momentul de dipol calculat eR, cel experimental μ, procentul de legătură ionică μ/eR, coeficientul de polarizabilitate α, energia de ionizare a hidracizilor se observă din tabelul 20. După cum se

Tabelul 20. **Procentul de legătură ionică a hidracizilor din momente de dipol**

Acidul halogenat	R, Å	eR	Debye	μ/eR %	α ($\times 10^{24}$ cm³)	Q kcal
HF	0,917	4,40	1,91	43,4	0,44	359,5
HCl	1,275	6,12	1,03	16,8	1,73	322,5
HBr	1,414	6,79	0,78	11,5	2,50	312,4
HI	1,604	7,70	0,38	4,9	3,92	304,5

vede, procentul de legătură ionică scade de la acidul fluorhidric la acidul iodhidric. Energia de ionizare scade în acelaşi sens (G. Briegleb —

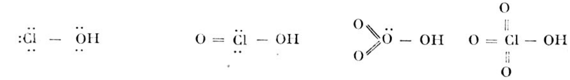
$$HX \rightarrow H^+ + X^-$$

1941, N. B. Hannay, C. P. Smyth — 1946). După K. Fajans cu cît un cation posedă un volum mai mare şi o sarcină mai mică şi cu cît un anion are dimensiuni mai mici, ionizarea este mai puternică. Astfel, clorura şi bromura de argint posedă o structură ionică şi au puncte de topire înalte, pe cînd iodura este un compus molecular.

După formarea unei legături covalente se poate extrage un electron al halogenului, care rămîne cu un electron impar. Radicalul astfel format poate forma o altă legătură covalentă prin electronul impar. În aceşti compuşi, halogenul se comportă ca un ion pozitiv monovalent. În acest sens se cunosc compuşii de iodoniu : $[(C_6H_5)_2I]I$ de la care derivă baze puternice $[(C_6H_5)_2I]OH$. Compuşii de iodoniu sînt diamagnetici. În combinaţiile moleculare ale halogenilor între ei şi în anionii polihalogenaţi, numărul covalenţelor este mai mare. Într-un ion X^- există opt electroni periferici formînd patru dublete inutilizate, pe cînd un halogen legat covalent posedă numai şase electroni periferici care formează trei dublete inutilizate. Utilizarea acestor dublete permite formarea unor combinaţii de tipul $[X(\rightarrow O)_n]^-$ unde n poate fi maximum patru, sau de tipul $R - X(\rightarrow O)_n$ unde n poate fi maximum trei. Valoarea lui n şi cu aceasta regula octetului depinde de dimensiunile atomilor, de electronegativitatea şi polarizarea acestora. Tendinţa de a forma legături prin coordinare creşte de la fluor la iod. Difluorura de dioxigen cu formula $O \leftarrow F -$ $- F \rightarrow O$ reflectă coordinarea moleculei de fluor şi nu a atomului respectiv

Ionii $[X(\rightarrow O)_n]^-$ sînt bine reprezentaţi în cazul clorului. Se cunosc în acest caz ionii : hipocloros ClO^-, cloros ClO_2^-, cloric ClO_3^- şi percloric ClO_4^-. În cazul bromului se cunoaşte seria : BrO^-, BrO_2^-, BrO_3^- dintre care primii sînt instabili ca şi în cazul iodului. Pentru acest element seria este foarte numeroasă : IO^-, IO_2^-, IO_3^-, IO_4^-, IO_5^{3-}, IO_6^{5-}. În ultimii compuşi se depăşeşte regula octetului şi apare o poliaciditate crescută deoarece în aceştia iodul nu se mai oxidează, moleculele de apă adiţionate ionizîndu-se.

Pentru a forma combinaţii cu valenţa mai mare decît unu trebuie să se ocupe orbitali din stratul M. La fluor acest lucru nu este posibil. În acidul cloros, clorul are zece electroni, în acidul cloric doisprezece electroni şi în acidul percloric patrusprezece electroni în stratul de valenţă. Se utilizează deci unul, doi şi trei orbitali 3 d :



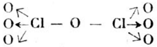
Acid hipocloros — Acid cloros — Acid cloric — Acid percloric

Acești orbitali fac parte din același strat ca și orbitalii electronilor de valență, astfel încît energia lor este numai cu puțin mai mare decît a acestora. În combinațiile ClF_3, IF_5, IF_7 este sigur că se utilizează orbitali *d*. Stereochimia combinațiilor halogenilor este în mare măsură explicată pe baza teoriei hibridizării (tabelul 21).

Tabelul 21. **Hibridizarea atomilor de halogeni și stereochimia lor**

Hibridizarea	Perechile	Starea de oxidare	Stereochimia	Exemple
sp	1	+1	Liniară	ClF, BrF, BrCl
sp^3	2	+3	Unghiulară	ClO_2^-
	3	+5	Piramidă-trigonală	ClO_3^-, BrO_3^-, HIO_3
	4	+7	Tetraedrică	ClO_4^-, IO_4^-
$sp^3d_z^2$	2	+1	Liniară	Cl_2^-, I_3^-
	3	+3	Formă de T	ClF_3
	4	+5	Tetraedru deformat	$IO_2F_2^-$
$sp^3d\gamma^2$	4	+3	Pentagonală	ICl_4^-
	5	+5	Piramidă-pentagonală	IF_5
	6	+7	Octaedru	IO_6^{5-}
$sp^3d\gamma^2d\varepsilon$	7	+7	Piramidă-pentagonală	IF_7

Legături coordinative apar în oxizii halogenilor. Astfel în heptaoxidul de diclor Cl_2O_7 cei doi atomi de clor sînt legați printr-o legătură covalentă și trei legături coordinative:



În cazul oxizilor ClO_2, BrO_2, Cl $_3$, BrO_3 sau în dimerii respectivi oxigenul este legat coordinativ. În monomeri, electronul impar p_z este liber, ceea ce furnizează un compus paramagnetic, iar în dimeri acesta se împerechează cu un electron identic al altui halogen, ceea ce furnizează un compus diamagnetic. În realitate este vorba de un echilibru între monomeri și dimeri. În cazul compusului Cl_2O_8 sau ClO_4 situația este mai puțin cunoscută.

Natura legăturilor coordinative în compușii oxigenați ai halogenilor apare într-o nouă lumină în urma determinărilor cu raze X a distanțelor halogen-oxigen. Tabelul 22 indică distanțele halogen-oxigen experimentale *d*, cele de legătură simplă d_1 și de dublă legătură d_2. Se observă că distanțele experimentale reflectă în unele cazuri prezența unei duble legături.

Reactivitatea specială a fluorului se explică prin ușurința disocierii moleculei sale și prin distanța mică între nucleu și electronii săi de legătură :

$$r_{F^-} = 1{,}12\ Å,\ r_F = 0{,}65\ Å,\ r_{F^{5+}} = 0{,}18\ Å,\ r_{F^{7+}} = 0{,}07\ Å.$$

Dată fiind această reactivitate și volumul său mic, este normal ca fluorul să formeze combinații în care elementele să-și manifeste valența maximă, uneori depășind regula octetului. Combinațiile AsF_5, IF_5, SF_6, IF_7, OsF_8 nu posedă analogi cu un alt halogen. Prin fluorurare anodică se înlocuiește hidrogenul dintr-o serie de hidrocarburi [$CF_3(CF_2)_nCF_3$ etc.], în care legătura fluor-carbon este foarte puternică. Electronegativitatea mare a fluorului explică formarea unor legături de hidrogen foarte puternice, solvatarea ionilor F^-, asocierea moleculelor de acid fluorhidric. Fluorul formează ioni complecși $[MF_6]^{n-}$, $[BF_4]^-$ etc. foarte stabili, în care distanța ion central-ligand se poate micșora pînă la lungimi cerute de legături multiple, datorită volumului mic al ionului fluor. Luînd în considerare razele unor ioni penta și heptavalenți ai halogenilor se calculează o distanță d dintre ionii de oxigen în oxianionii piramidali XO_3^- și oxianionii tetraedrici XO_4^-, care în cazul fluorului este mult mai mică decît distanța interioară a celor doi O^{2-} ($2 \cdot 1{,}4 = 2{,}8$ Å). Copenetrația π a straturilor electronice este maximă în cazul fluorului (tabelul 23).

Tabelul 22. **Distanțe interatomice în compușii oxigenați ai halogenilor**

Ionul	d, Å	d_1, Å	d_2, Å
ClO_3^-	1,42–1,48	1,65	1,47
ClO_4^-	1,48	1,65	1,47
BrO_3^-	1,54–1,78	1,80	1,62
IO_3^-	1,80–1,89	1,99	1,81
IO_4^-	1,79	1,99	1,81
IO_6^{5-}	1,93	1,99	1,81

Tabelul 23. **Distanța dintre atomii de oxigen și copenetrația π în oxiacizi**

Halogenul	$r_{X^{5+}}$, Å	$r_{X^{7+}}$, Å	XO_3^-		XO_4^-	
			d, Å	π	d, Å	π
Fluor	0,18	0,07	2,25	0,55	2,07	0,73
Clor	0,37	0,26	2,56	0,24	2,42	0,38
Brom	0,49	0,39	2,76	0,04	2,70	0,10
Iod	0,60	0,50	2,94	0	2,94	0

Caracterul electropozitiv al halogenilor se manifestă din ce în ce mai pregnant pe măsura creșterii masei atomice. În cazul fluorului acest caracter lipsește, nitratul de fluor NO_3F și percloratul de fluor ClO_4F sînt compuși în care fluorul se leagă covalent. Astatinul în mediu HCl 6N poate fi precipitat ca sulfură. În mediu acid poate fi precipitat de zinc, cupru,

clorură de staniu (II) ca un metal. E. Segré, M. Corson și R. Leininger (1940) au observat existența ionului At^- în mediu reducător, ceea ce justifică poziția în sistem.

Se cunosc în acest moment ionii Cl^+, Br^+, I^+ și I^{3+}. Stabilitatea lor asupra disocierii heterolitice : crește în aceeași ordine. Există astăzi dovezi

$$X_2 \rightleftarrows X^+ + X^-$$

Ionii Cl^+ sînt puțin accesibili pe cînd ionii Br^+ și I^+ au fost reținuți pe o rășină schimbătoare de cationi (H. Brusset și T. Kikindai — 1951) sau au fost puși în evidență prin migrare la catod într-o soluție de acid hipobromos (K. Gonda Hundwald — 1950). Ionul monovalent pozitiv apare în reacția :

$$2Ag(RCO_2) + I_2 = AgI + I\,[Ag(RCO_2)_2]$$

M. I. Uschakow (1934) a preparat azotatul iodului monovalent INO_3 iar T. Kikindai (1956) sulfatul I_2SO_4. Cu piridina s-au obținut cationi complecși de tipul $[IPy]^+$ și $[IPy_2]^+$. Bromul formează ioni de tipul $[BrPy_4]^+$. P. Schutzenberger (1861) a preparat acetatul iodului trivalent $I(CH_3COO)_3$. Ulterior numărul compușilor iodului trivalent pozitiv s-a înmulțit. După o lungă discuție, T. Kikindai (1956) a demonstrat existența unor compuși ai radicalului iodil IO^+ : $IO(IO_3)$, $IO(NO_3)$, $(IO)_2SO_4 \cdot nH_2O$.

Se poate conchide faptul că primul element, cel mai ușor și ultimul element cel mai greu posedă caractere oarecum distincte. Astfel, fluorul are tendință maximă de ionizare (AlF_3, SnF_4 sînt săruri pe cînd celelalte halogenuri ale acelorași elemente sînt compuși homeopolari). Fluorurile prezintă o solubilitate deosebită. Numărul de coordinare al fluorului nu depășește cifra 2, ceea ce îl aseamănă cu oxigenul care are numărul de coordinare maxim 3. Nici în acest caz nu se atinge numărul de coordinare maxim 4 prevăzut de regula lui W. Pauli. S-a arătat că în combinațiile simple și complexe cu fluorul unele elemente manifestă valența maximă și numărul de coordinare maxim. Combinațiilor AsF_5, SF_6, SeF_6, OsF_8 și IF_7 nu le corespund cloruri, după cum și ionilor complecși $[F_2H]^-$, $[BF_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$ nu le corespund ioni complecși cu clorul. Iodul excelează prin tendința de a forma legături covalente. În unele cazuri, iodurile sînt compuși covalenți, pe cînd clorura este o sare (AgI în raport cu AgCl). Ionii de tipul $(Ar_2I)^+$ unde Ar este un radical aromatic sînt de tipul ioniu, sau mai exact iodoniu, care întregesc seria unor astfel de compuși din grupa, a V-a și a VI-a principală. Iodul formează compuși polihalogenați. Numărul de coordinare atinge la iod cifra 6 și 7 [$O \leftarrow I \equiv (OH)_5$, F_7I].

O proprietate specială a unor combinații ale halogenilor este tendința lor de disproporționare. Cîte un exemplu este dat prin reacțiile următoare :

$$2NaClO = NaCl + NaClO_2$$

$$3Br_2 + 6HO^- = 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Din punct de vedere fiziologic, halogenii sînt foarte agresivi. Atacă pielea, mucoasele și mai ales căile respiratorii.

FLUORUL

Simbol : F ; $Z = 9$; Masă atomică : 18,998

Existența sa a fost presupusă de C. W. Scheele cu mult timp înaintea descoperirii sale (1780) și de M. A. Ampère pe baza analogiei care există între cloruri și fluoruri. Chimiști celebri ca H. Davy, M. A. Ampère și M. Faraday au încercat să îl prepare. Nu a putut fi izolat timp de un secol datorită faptului că atacă toate instrumentele metalice, sticla, porțelanul și se transformă în prezența apei. În anul 1886 H. Moissan l-a obținut prin electroliza acidului fluorhidric anhidru care conținea KHF_2, într-un aparat de platină.

Numele său provine din limba latină (*fluere* = a curge) și se bazează pe folosirea fluorinei ca mijloc pentru topirea zgurii care se depunea pe regulusul obținut în industria aurului. Mai corect fluorul molecular se numește difluor.

Stare naturală. Din cauza reactivității sale, fluorul nu se găsește în stare liberă în natură. Se găsește în scoarța terestră în proporție de 0,029%, adică mai abundent decît cuprul sau plumbul.

Fluorul se găsește în natură sub formă de săruri simple, duble și complexe. Cea mai importantă fluorură simplă este fluorina CaF_2. Se găsește în America și în U.R.S.S. Sub formă de cristale complet transparente se întrebuințează în spectroscopie pentru studiile în ultraviolet (1800—1200 Å) și ultraroșu (4 — 9 μ). Culorile roșii, violete și albastre ale fluorinei se datoresc manganului ; culoarea verde, fierului. Este termoluminiscentă și triboluminiscentă. Varietatea violetă-neagră cu miros specific de fluor conține calciu coloidal rezultat din descompunerea difluorurii de calciu de către radiațiile emise de mineralele de uraniu care însoțesc fluorina. Cea mai importantă fluorură complexă este criolita Na_3AlF_6. Se găsește în Groenlanda. Cea mai importantă fluorură dublă este apatita : $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. În apatită fluorul și clorul nu se găsesc în cantități echivalente. O parte din clor este înlocuit prin fluor. Suma $F^- + Cl^-$ este echivalentă numărului ionilor Ca^{2+} care nu sînt legați de ionii fosfat.

Fluorul constituie o impuritate jenantă în prepararea superfosfaților. Fosfații din Africa de Nord conțin 3—4% fluor. Fluorul se găsește ca

impuritate în pirite, blende, calamine, bauxite, sub formă de fluorosilicaţi, fluoroarsenaţi şi fluorovanadaţi. Fluorul se mai găseşte combinat în topaz $Al_2(F, OH)_2SiO_4$, lepidolit, orpiment, turmalină, anumite mice, în pămînturile rare ca : itrocerit $(Ca_3, Ce_2, Y_2)F_6$, itrofluorit (Ce_3, Y_2) F_6 etc. Se găseşte în fosfaţii naturali : ambligonit $LiAl(F,OH)PO_4$ şi fremontit (Na, Li) $Al(OH,F)PO_4$. Alte fluoruri mai puţin importante conţinute în minerale sînt : fluelita, $AlF_3 \cdot H_2O$, chiolita $Na_5Al_3F_{14}$, pachnolita $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$.

Din pămînt în care fluorul se găseşte ca apatită este luat de plante în cenuşa cărora se găsesc cantităţi mici de fluor. Fluorul se găseşte în apele minerale. În apa de băut, se găseşte o cantitate de peste 1,5 p.p.m. Fluorul din apă produce smalţul dentar. O cantitate inferioară determină cariile dentare.

În corpul omenesc şi al animalelor se găseşte sub formă de apatită în oase, dinţi şi unghii. Dinţii cîinelui conţin 0,3 % F. Frunza de mesteacăn conţine 0,1 % F. Este conţinut în graminee, huilă, vin, tutun, ceai, cafea, în produse legumicole.

Obţinere. Reactivitatea fluorului ridică probleme speciale în privinţa manevrării şi depozitării lui. Temperatura critică (—129°C) joasă necesită azot lichid pentru condensare. Reactivitatea sticlei creşte cu temperatura, iar cea a metalelor depinde de stabilitatea păturii de fluorură. Se foloseşte metal A. Monel, cupru, aluminiu, nichel, magneziu, teflon (politetrafluoretilenă). Metodele curente de reţinere a fluorului folosesc reacţia cu diclorura de calciu sau clorura de sodiu, din care rezultă clor care poate fi absorbit în hidroxizi.

S-a încercat să se obţină fluorul prin descompunere termică. În acest sens E. Löw (1881) a folosit $CeF_4 \cdot H_2O$ şi B. Brauner (1881) a folosit $PbF_4 \cdot 3KF \cdot HF$.

Singura metodă folosită astăzi este cea electrolitică. H. Moissan (1886) a electrolizat acidul fluorhidric făcut conductor cu difluorură acidă de potasiu într-un vas de platină răcit cu clorură de metil, în formă de U, cu dopuri de fluorină şi electrozi de platină iridiată. Fluorul care se degajă la anod este trecut printr-o serpentină răcită cu zăpadă carbonică pentru separarea acidului fluorhidric antrenat şi prin tuburi umplute cu fluorură de sodiu pentru a reţine urmele de acid fluorhidric. Electroliza se făcea cu circa 50 V şi 20 A.

O. Ruff (1936) a arătat că fluorul atacă electrozii de platină, formîndu-se $K_2[PtF_6]$ şi pierzîndu-se 5—6 g platină pentru fiecare gram de fluor obţinut. Astăzi se folosesc amestecuri de compoziţie $KF \cdot 3HF$ — — $KF \cdot 2HF$. Acidul fluorhidric din comerţ conţine acid hexafluorosilicic H_2SiF_6. Acesta se formează în reacţia dintre acidul fluorhidric şi tetrafluorura de siliciu care rezultă din reacţia :

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O$$

Pentru prepararea fluorurilor acide anhidre se adaugă acidului fluorhidric din comerţ carbonat de potasiu anhidru în proporţia necesară precipitării

hexafluorosilicatului de potasiu. Se degajă dioxid de carbon. Se decantează acidul și se împarte în două porțiuni. Una se neutralizează exact cu carbonat de potasiu. Apoi se adaugă din cealaltă cantitatea de acid fluorhidric în proporțiile necesare pentru a prepara KF · 2HF care se topește la 70°C sau KF · 3HF care se topește la 56°C. Amestecul se răcește cînd se depun cristale care trebuie uscate.

Se folosesc anozi de nichel în aparatele de laborator și de grafit pentru celule industriale, din considerente economice, deşi acestea se polarizează ușor. Un progres constă în adaosul de fluorură de litiu care scade punctul de topire al electrolitului şi evită polarizarea. W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humiston și C. O. Anderson (1919) au folosit sarea KF · HF într-un creuzet de cupru drept catod. Anodul era din grafit, înconjurat de o diafragmă de cupru separată de anod printr-un dop de fluorină. Creuzetul era încălzit electric. Combinația KF · HF posedă o rezervă mică de fluor și se topește greu.

Pentru aceste motive P. Lebeau și A. Damiens (1952) au electrolizat combinația KF · 3HF ce se topește la 56°C și care în cursul electrolizei trece în KF · 2HF cu punct de topire 70°C. Temperatura joasă permite folosirea anozilor de nichel într-un creuzet de cupru. Catodul posedă un clopot de cupru perforat (fig. 24).

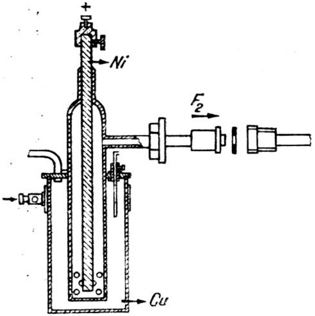


Fig. 24

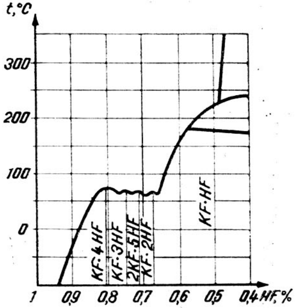


Fig. 25

Studiul amestecului KF—HF realizat de G. H. Cady (1929) arată că numai compozițiile KF · 4HF — KF · 2HF au un punct de topire jos (fig. 25).

Dintre diferitele celule folosite în decursul timpului pentru obținerea fluorului în cele ce urmează se descrie cea a lui L. M. Dennis, J. M. Voeder și E. G. Rochow — 1931 (fig. 26). Aparatul este construit dintr-o țeavă de cupru *1* în formă de V, interiorul căreia este acoperit

cu un strat de azbest-ciment care are rol de izolator. Sîrma *2* înfășurată pe stratul izolator acoperită cu o pătură izolatoare servește la încălzire electrică. Electrozii *3* sînt bastoane de grafit E. G. Acheson. Dopurile *4* din ciment de bachelită, izolează electrozii de corpul vasului de cupru. Temperatura

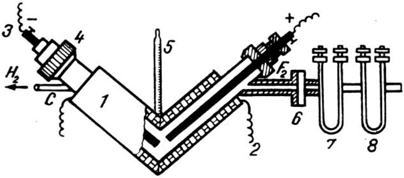


Fig. 26

din interiorul celulei se controlează cu termometrul *5*. Ca electrolit se folosește difluorura acidă de potasiu KHF_2 uscată timp de 48 de ore la 130°C și apoi topită. Umiditatea provoacă o polarizare a celulei, o impurificare a fluorului cu oxigen și o mărire a coroziunii. Aparatul se încarcă cu cîte un kg de electrolit. Pe măsură ce se pierde acidul fluorhidric, punctul de topire crește conform diagramei din fig. 25. Cînd se depășește temperatura de 280°C se schimbă electrolitul. Se folosește un curent de 5 A și 12 V. O flanșă *6* leagă țeava de la anod de tuburile *7* și *8* de cupru care conțin fluorură de sodiu granulată care reține acidul fluorhidric antrenat în curentul de fluor. Acesta este un exemplu de celulă fără diafragmă.

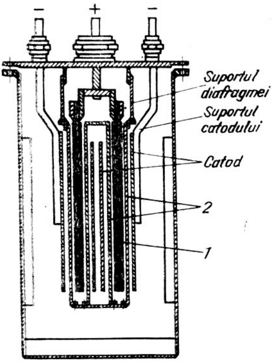


Fig. 27

Se folosesc astăzi celule industriale care lucrează la 100—105°C cu 3000—4000 A și 11—13 V. Toate celulele actuale lucrează cu diafragmă. Diafragmele sînt polarizabile și nepolarizabile. Pot fi construite din cupru, magneziu sau metal elektron. Prepararea unor luturi sau cimenturi rezistente este dificilă. Unsorile inerte perfluorurate permit realizarea unei paste cu fluoruri de calciu (II), magneziu (II) sau aluminiu (III) (T. W. S t r i c k l i n — 1948). Folosirea materialelor plastice de tipul teflonului a însemnat un progres considerabil (R. L a n d a u, R. R o s e n — 1947).

R. C. D o w n i n g (1947) a construit o celulă (fig. 27) care lucrează la 75—85°C cu o intensitate de curent de cîteva mii de volţi şi 11—13 A. Aceasta este o celulă cu anod *1* de grafit. Compartimentele anodic şi catodic sînt separate de o cupolă metalică pentru a preveni amestecul gazelor. Pentru a se preveni amestecul fazei lichide se foloseşte o diafragmă *2* de metal Monel perforată.

Fluorul obţinut este impurificat cu oxigen, cu difluorură de oxigen, cu acid fluorhidric antrenat. Acidul fluorhidric se separă prin condensare cu azot lichid, sau prin reţinere pe diclorură de calciu sau fluorură de sodiu. Cînd electrozii sînt din cărbune se degajă şi fluoruri de carbon. Comprimarea, lichefierea, purificarea prin distilare pune probleme tehnice importante din cauza agresivităţii sale.

Proprietăţi fizice. Fluorul este un gaz de culoare galbenă-verzuie. În stare lichidă şi solidă este incolor. În stare solidă există în două modificaţii cu punct de transformare —228,5°C. Posedă un miros caracteristic, analog ozonului, ceea ce reprezintă un indice al prezenţei sale. Densitatea fluorului gazos este 1,319 în raport cu aerul.

H. M o i s s a n şi **J. D e w a r** (1903) au solidificat fluorul cu ajutorul hidrogenului lichid. Punctul său de topire este —219,5°C. Fluorul lichid are densitatea 1,639 g/cm^3 la —207,6°C. Punctul său de fierbere este —185,9°C. Fluorul lichid, perfect uscat şi lipsit de acid fluorhidric nu atacă sticla. Căldura de disociere a fluorului este 37,7 kcal/mol (**R. N. D o e s c h e r** — 1952). Din ciclul F. Haber — M. Born se calculează 31 $\pm$ 4 kcal/mol. Din căldura de disociere se calculează un grad de disociere foarte mic. Aceasta arată că molecula de fluor nu a putut fi practic scindată în atomi. Fluorul este diamagnetic. Constanta sa dielectrică este circa 1,5. Indicele de refracţie este $n_D = 1{,}00195$. Fluorul este reprezentat printr-un singur izotop stabil ^{19}F(100%). Cel mai stabil radioizotop este ^{18}F.

Proprietăţi chimice. Combinarea fluorului cu nemetalele este atît de vie încît se pune problema folosirii sale drept carburant pentru propulsia rachetelor. Azotul nu reacţionează cu fluorul. În ultimul timp s-au descoperit combinaţii ale fluorului cu unele gaze rare. Fluorul se combină violent cu hidrogenul, chiar la rece şi la întuneric :

$$H_2 + F_2 = 2HF_{(aq)} \qquad \Delta H = -2 \cdot 38{,}5 \text{ kcal}$$

Flacăra fluor-hidrogen are cea mai înaltă temperatură (4000—5100°C). Formarea acidului fluorhidric ar putea avea loc într-o turbină a cărei energie s-ar putea utiliza. Aceasta rezultă şi din căldurile de reacţie:

$$H_2 + F_2 = 2FH \text{ (gaz)} \qquad \Delta H = -128{,}0 \text{ kcal}$$

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \text{ (gaz)} \qquad \Delta H = -57{,}8 \text{ kcal}$$

$$CH_4 + 4F_2 = CF_4 + 4HF \qquad \Delta H = -415 \text{ kcal}$$

$$HC \equiv CH + 5F_2 = 2CF_4 + 2HF \qquad \Delta H = -635 \text{ kcal}$$

Reacţia dintre apă şi fluor în care ar apărea ozon este foarte controversată, admiţîndu-se că se formează oxigen, apă oxigenată, difluorură de oxigen F_2O, ozonaţi :

$$F_2 + H_2O = 2HF + 1/2O_2 \qquad \Delta H = -83 \text{ kcal}$$

Fluorul scoate halogenii din ceilalţi hidracizi rezultînd acid fluorhidric. Descompunerea apei, a hidrogenului sulfurat, amoniacului, hidracizilor, halogenilor şi a multor combinaţii organice se bazează pe afinitatea fluorului faţă de hidrogen. Fluorul reacţionează cu dioxidul de clor formînd cloritul de fluor $FClO_2$:

$$F_2 + ClO_2 = FClO_2 + F$$

$$F + ClO_2 = FClO_2$$

Se cunoaşte şi bromitul de fluor $FBrO_2$. Cu cloraţii alcalini se formează pe măsura creşterii temperaturii $FClO_4$, $FClO_3$, Cl_2O_6. La peste 100°C cu cloratul de potasiu se degajă clor. Percloratul de fluor reacţionează cu hidroxizii alcalini şi iodul (G. H. Rohrback, G. H. Cady—1947).

Fluorul deplasează halogenii din clorurile, bromurile şi iodurile nemetalelor :

$$2MeX + F_2 = 2MeF + X_2$$

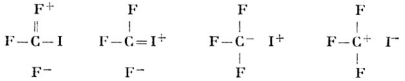
Reacţionează cu fluorurile metalice formîndu-se fluoruri superioare :

$$KF_2,\ RbF_3,\ CsF_3,\ PbF_4,\ BiF_5,\ CrF_5,\ CrF_4,\ UF_5,\ UF_6,\ CoF_3.$$

Cu oxigenul formează difluorura de dioxigen F_2O_2. Sulful se aprinde în fluor formînd hexafluorură de sulf SF_6 şi S_2F_{10}. Dioxidul de sulf adiţionează fluorul formînd difluorura de sulfuril SO_2F_2. Cu anhidrida sulfurică formează compusul SO_3F_2. Diclorura de tionil şi de sulfuril se transformă în fluoruri. Cu selenul formează hexafluorură de selen SeF_6 şi tetrafluorură de selen SeF_4, cu telurul hexafluorură de telur TeF_6 şi tetrafluorură de telur TeF_4. S-au obţinut fluorura azotică NO_3F, fluorura de azotil NO_2F, fluorura de nitrozil NOF. Cu fosforul şi arsenul formează tri şi pentafluorurile respective. Carbonul formează cu fluorul o serie de compuşi : CF_4, C_2F_4, C_nF_{2n+2}, $(CF)_x$, $(C_4F)_x$, $(C_2F)_x$ etc. Cu grafitul reacţionează la roşu închis, iar cu diamantul nu reacţionează nici la 700°C. Se cunoaşte şi oxidifluorura de carbon COF_2, un compus analog fosgenului care se formează din oxid de carbon şi difluorură de argint.

Prin fluorurarea oxidului de carbon sau a alcoolului metilic în prezenţa difluorurii de argint se obţine hipofluoritul de trifluorometil CF_3FO. Grupul trifluorometil are un caracter puternic electronegativ. Sărurile de plumb, argint, sodiu, potasiu ale acidului trifluoroacetic formează cu iodul, iodura de trifluorometil (J. Sheridan, W. Gordy — 1950). Aceasta se disociază homolitic cu formare de radicali CF_3. Stabilitatea tri-

fluoro-iodurii de carbon s-a explicat prin contribuţia următoarelor patru forme în rezonanţă :



I II III IV

S-au preparat un mare număr de trifluorometili derivaţi de la sulf, fosfor, arsen etc. (tabelul 24). Grupul CF_3 se comportă ca un hidrogenoid.

Tabelul 24. **Compuşi trifluorometilici**

Compusul	p. t., °C	p. f., °C	Compusul	p.t., °C	p.f., °C
CF_3I		−22,5	$(CF_3)_3P$		17
CF_3SF_5	−86,9	−20,4	$(CF_3)_2PI$		73
$(CF_3)_2S$		−22	$(CF_3)_2Hg$	163	
$(CF_3)_3As$		33,3	CF_3HgI	112,5	
$(CF_3)_2AsI$		92	CF_3HgCl	76	

Fluorurarea completă a hidrocarburilor (folosind de exemplu : CoF_3, AgF_2) furnizează compuşi care nu sînt atacaţi de agenţii puternic oxidanţi, rezistenţi la temperaturi înalte. Reacţia generală se poate formula astfel :

$$-CH_2- + 4CoF_3 \rightarrow -CF_2- + 2HF + 4CoF_2$$

Fluoro şi fluoroclorocarburile se pot polimeriza dînd naştere unor uleiuri foarte vîscoase, unsori, ceruri şi plastice. Folosirea teflonului (politetrafluoretilenă, E.I. du Pont Company) şi a KEL—F (policlorotrifluoroetilena, M.W. Kellogg Company) a determinat o nouă fază pentru industria plasticelor. Freonii sînt fluoroclorocarburi folosite ca dizolvanţi, amestecuri frigorifice şi agenţi inerţi de dispersie. Diclordifluormetanul CCl_2F_2 este cunoscut sub numele de freon—12. Se prepară prin reacţia dintre acid fluorhidric şi tetraclorură de carbon în prezenţa pentafluorurii de antimoniu drept catalizator :

$$CCl_4 + 2HF = CCl_2F_2 + 2HCl$$

Cu oxigenul şi cu azotul, fluorul nu reacţionează direct, iar cu clorul reacţionează la încălzire. Dacă aceste elemente se găsesc încărcate negativ, atunci fluorul le captează electronii în exces :

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$$

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

Metalele sînt atacate de fluor la o temperatură mai mult sau mai puțin înaltă. Sînt atacate mai greu și la o temperatură înaltă aluminiul, cromul, fierul, cuprul, argintul. Aurul și platina sînt atacate la 600°C. Oxizii metalelor reacționează cu fluorul la o temperatură mai mult sau mai puțin înaltă, formîndu-se fluorurile respective :

$$2CaO + 2F_2 = 2CaF_2 + O_2$$

Fluorul are o puternică acțiune oxidantă. Potențialul său normal de oxido-reducere este :

$$F_2 + 2e^- \rightleftarrows 2F^- \qquad E_0 = 2,85 \text{ V}$$

Caracterul său oxidant poate fi pus în evidență executînd oxidări cu fluor gazos sau arderi în atmosferă de fluor. Oxidează iodații la peroxiiodați. F. Fichter (1926—1929) a arătat rolul activ al ionilor de fluor la prepararea electrolitică a peroxisărurilor (peroxisulfați, peroxifosfați, peroxicarbonați, peroxiborați). Oxidează soluțiile sulfurice de săruri de Cr(II) la acid cromic și cele de Mn(II) la acid permanganic, sărurile de Co(II) la săruri de Co(III), cele de Ag(I) la Ag(II). Oxidează de asemenea sulfatul de taliu (I) la sulfat de taliu (III), clorații la perclorați, fosfatul de mangan (II) la fosfat de mangan (III). Dintre ionii complecși pot fi semnalați :

$[Pb^{III}F_4]^-$ (E. Wiberg-1950), $[BeF_4]^{2-}$, $[AuF_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[GeF_6]^{2-}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[HfF_7]^{3-}$, $[NbF_6]^-$, $[TaF_6]^-$ etc.

Proprietăți fiziologice. Fluorul este aproape tot atît de toxic pentru insecte ca și acidul cianhidric. Plantele suportă pînă la 1000 p.p.m. Atacă pielea producînd ulcerație. În locul ulcerației se infiltrează o soluție de gluconat de calciu cu care ionii de fluor formează o fluorură insolubilă. Sub formă ionică este antidot pentru animale mici intoxicate cu trioxid de diarsen. Cantități mici sînt necesare pentru menținerea sănătății animalelor. Sub formă ionică este necesar pentru formarea dinților.

Recunoaștere și determinare. Fluorul se poate determina prin absorbție pe mercur (L. A. Bigelow — 1947). Se poate trece fluorul peste clorură de sodiu. Clorul pus în libertate se prinde într-o soluție de hidroxid și se titrează ca hipoclorit. Pentru cantități mai mici de fluor se folosește deplasarea iodului din acid iodhidric în soluție, determinîndu-se ulterior iodul prin metodele cunoscute.

Întrebuințări. Fluoroclorurile organice (T. Midgley, A. L. Henne — 1930) de tipul freonului (CCl_2F_2, $CClF_3$ etc.) servesc la producerea temperaturilor joase pînă la circa —160°C. Acești produși se utilizează ca propulsori și vaporizatori ai produselor cosmetice, ca insecticide și în pictură. Prin polimerizarea tetrafluoretilenei se obține teflonul un compus solid, incolor, inert din punct de vedere chimic pînă la 200—300°C (M. M. Renfrew și E. E. Lewis — 1946) Acești compuși au revoluționat

chimia fluorului și a altor substanțe corosive. Ei servesc la fabricarea unor materiale plastice, robinete, piese de legătură etc. Polimerizarea compusului $CF_2 = CFCl$ dă naștere unor lubrifianți mai buni decît siliconii. Bromtrifluorometanul este un agent extinctor în automobile și avioane. Perfluoroacizii (CF_3COOH) sînt agenți posibili de flotație. Fluorul a fost folosit pentru prepararea fluorurilor de clor cu calități incendiare și pentru prepararea hexafluorurii de uraniu UF_6 destinată separării izotopilor acestuia, motiv pentru care metodele de obținere ale fluorului au fost amplu studiate (Ind. Eng. Chem. 1947 și următorii). Flacăra de fluor și hidrogen produce o temperatură mai înaltă decît cea oxihidrică. Cu un astfel de suflător se poate suda cuprul, deoarece fluorura de cupru (II) formată se topește și metalul se lipește.

COMBINAȚIILE FLUORULUI CU HIDROGENUL

Acidul fluorhidric. Acidul fluorhidric a fost descoperit de K. W. Scheele (1772) prin încălzirea fluorinei cu acid sulfuric. J. L. Gay-Lussac și L. J. Thénard (1809) au făcut un studiu asupra sa din care A. M. Ampère a tras o concluzie asupra compoziției sale, care a fost stabilită de H. Davy (1813). E. Fremy (1856) l-a obținut în stare pură prin acțiunea hidrogenului, asupra fluorurii de plumb (II).

Stare naturală. Acidul fluorhidric a fost semnalat în stare liberă în fumerolele vulcanilor. Este foarte răspîndit sub formă de fluoruri. Cele mai importante fluoruri sînt criolitul Na_3AlF_6 și fluorina CaF_2. Criolitul se găsește în Groenlanda, Colorado și Urali. În regiunile vulcanice s-au pus în evidență : hiratitul K_2SiF_6 și waladritul $(NH_4)_2SiF_6$. Se cunoaște o gamă de fluoroaluminați. Se cunosc fluorocarbonați, fluorosulfați, fluorofosfați, fluoroarsenați și fluorovanadați, ca de exemplu : wagneritul Mg_2FPO_4, tilazitul $CaMgF\ AsO_4$ și durnagitul $NaAlF\ AsO_4$.

Preparare. Deși hidrogenul se combină cu fluorul exploziv chiar la $-252°C$ și la întuneric, totuși acidul fluorhidric nu se prepară prin această metodă nici în laborator și nici în industrie, metoda fiind periculoasă. O soluție de acid fluorhidric poate fi obținută pe baza reacției acidului sulfuric cu fluorina :

$$H_2SO_4 + CaF_2 = 2HF + CaSO_4$$

Reacția se execută într-o retortă de platină, argint sau fontă, acoperită cu plumb sau diferite aliaje, care se încălzește la 200—300°C. Pentru ca retorta să poată fi curățită ușor, fluorina se amestecă cu gips pulverizat. Într-o serpentină metalică de plumb sau diferite aliaje, răcită cu gheață și sare, distilă acidul fluorhidric. Amestecul se agită în timpul încălzirii. Se obține astfel o soluție cu concentrația de peste 70% HF din cauza apei provenită din acidul sulfuric concentrat.

Deoarece fluorina conţine silice, în acidul fluorhidric apare şi acid hexafluorosilicic care se formează din tetrafluorura de siliciu degajată. Alte impurităţi sînt: dioxidul de sulf, fierul, plumbul, arsenul şi uneori hidrogenul sulfurat. Soluţia de HF 40% formează un amestec azeotrop. La acest amestec se adaugă etilenglicol şi se distilă. Pînă la 140°C trece cea mai mare parte din apă şi apoi încălzind la 160—165°C se obţine o soluţie de HF 60%. Adăugînd azeotropului de HF 35—40%, fluorură de potasiu şi distilînd se obţine acid fluorhidric concentrat, sau chiar anhidru (F. Soddy — 1945). Se lucrează în vase de platină.

Un acid foarte pur se obţine prin reacţia (W. F. Mitchell, J. A. G. Mc Kay — 1955):

$$SO_3HF + H_2O = H_2SO_4 + HF$$

Acidul fluorhidric se deshidratează cu acid sulfuric, cu fluor care reacţionează cu apa sau prin distilare în coloane speciale.

Prepararea acidului anhidru se bazează pe descompunerea termică a difluorurii de hidrogen şi potasiu KHF_2. La acidul fluorhidric purificat (45% HF) se adaugă în proporţie ceva mai mică decît cantitatea teoretică şi în porţiuni, carbonat de potasiu, la rece, într-o capsulă de argint, agitînd cu o baghetă de lemn:

$$4HF + K_2CO_3 = 2KF \cdot HF + CO_2 + H_2O$$

Cristalele de fluorură acidă se usucă în vid pe acid sulfuric, hidroxid de potasiu sau în etuvă la 100°C. Se distilă fluorura acidă într-o retortă de platină legată de un tub în U, care trece printr-un amestec răcitor. Prima porţiune ce conţine apă se elimină. Se încălzeşte apoi retorta la 500—600°C (Inorganic Syntheses — 1939). Difluorura de hidrogen şi sodiu se usucă mai uşor.

Acidul fluorhidric mai ia naştere în sinteza perfluorociclohexanului (P. H. Mc Bride — 1949), în reacţia hidrogenului cu fluorurile metalice:

$$MF_2 + H_2 \rightleftarrows M + 2HF$$

sau a vaporilor de apă asupra fluorurilor metalice:

$$MF_2 + H_2O \rightleftarrows MO + 2HF$$

Acidul anhidru se transportă în tuburi de oţel, cupru, nichel şi alte aliaje. Soluţia de acid fluorhidric nu atacă polietilena din care se pot confecţiona flacoane, pipete, biurete etc. Se mai poate păstra în cilindri de plumb, în vase de gutapercă sau de parafină. Din cauza punctului de fierbere (19,6°C) care se depăşeşte uşor, containerele se închid în prezenţa unor aparate care indică presiunea.

Proprietăţi fizice. Acidul fluorhidric anhidru este un gaz incolor peste 19,6°C, cu miros înţepător, foarte corosiv şi uşor lichefiabil. Cristalizează în sistemul ortorombic. Densitatea acidului fluorhidric solid la —93,8°C este 1,653, iar a celui lichid la 0°C este 1,0015. Masa moleculară variază

cu presiunea și temperatura, ceea ce arată că acidul fluorhidric este asociat. Prin micșorarea presiunii sau prin ridicarea temperaturii, asociațiile moleculare se scindează repede în molecule simple de acid fluorhidric. La 90°C scindarea este aproape completă. În jurul temperaturii de fierbere, densitatea este 2,75, ceea ce ar indica formula $(HF)_4$. S-au găsit valori pentru numărul de molecule asociate cuprinse între doi și cinci. Rezultatele s-au interpretat în sensul unui echilibru între HF și $(HF)_6$. Temperatura de topire a acidului fluorhidric este −83°C.

Conductibilitatea termică a acidului fluorhidric trece la temperatură joasă printr-un maxim, ceea ce reflectă formarea moleculelor asociate $(HF)_6$, iar la temperaturi mai înalte crește continuu. Conductibilitatea electrică a acidului anhidru este foarte mică.

Constanta dielectrică a acidului fluorhidric crește cu scăderea temperaturii. La 0°C aceasta este 83,6. Momentul de dipol calculat și determinat este de circa două unități Debye. Valoarea mare reflectă o asociere moleculară. Căldura de formare este 64,45 kcal la 32°C și cea de disociere în atomi probabil 150 kcal.

Benzile de absorbție în infraroșu pledează pentru existența polimerilor (R. D. Shelton, A. H. Nielsen — 1952). Frecvența de vibrație a acidului fluorhidric reflectă o distanță interatomică foarte mică (0,917 Å). Legătura pare a avea un caracter ionic de circa 43%.

Studiul presiunii de vapori sau al masei moleculare aparente în funcție de presiune indică un grad de polimerizare $n = 6$:

$$n\text{HF} \rightleftarrows (\text{HF})_n$$

Determinări de difracție de electroni, de moment de dipol, infirmă existența unor cicluri $(HF)_6$. Polimeri inferiori ca $(HF)_2$ există probabil în mai mică proporție și la presiuni joase, iar cei superiori lui $(HF)_6$ se întîlnesc probabil la presiuni mai înalte.

Raportul mare al căldurilor de topire și de evaporare (0,612) pledează și el pentru un polimer în lanțuri. Constanta dielectrică pledează și ea pentru o structură în lanțuri. Prin micșorarea presiunii acidului fluorhidric gazos și creșterea temperaturii, asociațiile moleculare se scindează repede în molecule simple, astfel încît la 90°C scindarea este aproape completă. Diferitele anomalii pe care le prezintă acidul fluorhidric, de exemplu, puncte de fierbere și de topire mai înalte decît ale celorlalți hidracizi ai halogenilor, valoarea mare a căldurii molare de neutralizare (16,5 kcal) în comparație cu cea a celorlalți acizi puternici (13,7 kcal) se datorește asociației moleculelor prin legături de hidrogen. Și în stare lichidă acidul fluorhidric este puternic asociat. Variația densității în stare gazoasă ($d = 1{,}78$ la 21,4°C, $d = 1{,}38$ la 32°C, $d = 1{,}04$ la 38°C, $d = 0{,}740$ la 60°C și 0,710 la 80°C, limita teoretică fiind 0,691) arată că la punctul de fierbere molecula ar fi triplă și că ea se depolimerizează progresiv pentru a atinge

formula simplă HF pe la 90°C. Legătura între molecule se face prin punţi de hidrogen :

$$\cdots H-F\cdots H-F\cdots H-F\cdots$$

Acidul fluorhidric anhidru este un bun dizolvant. Fluorurile care nu se dizolvă în acid fluorhidric sînt cele care nu sînt descompuse sau care nu se asociază cu el (AgF, BeF_2, ZnF_2, PbF_2, FeF_3, CoF_3).

Pe baza unor măsurători de mobilitate M. Kilpatrick şi J.T. Lewis (1956) admit existenţa unor ioni mai solvataţi decît $[HF_2]^-$ ca : $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$, $H_4F_5^-$. Conductibilitatea şi punctele de topire ale unor halogenuri (IF_5, AsF_5, SbF_5, BF_3) în acid fluorhidric anhidru pledează pentru reacţii de tipul :

$$BF_3 + 2HF \rightleftarrows H_2F^+ + BF_4^-$$

$$SbF_5 + 2HF = H_2F^- + SbF_6^-$$

Aceleaşi măsurători arată că substanţe considerate acizi în apă, prezintă în acid fluorhidric un caracter bazic, jucînd rolul de acceptori de protoni. Cel mai puternic acid în acest sistem este H_2F^- sau ionul fluoroniu şi cea mai puternică bază ionul fluor. Acidul azotic (cum şi $HMnO_4$, H_2SO_4) este o bază în acid fluorhidric, iar cel percloric este amfiprotic :

$$HONO_2 + HF = (OH)_2NO^+ + F^-$$

$$HClO_4 + HF = H_2ClO_4^+ + F^-$$

$$HClO_4 + HF = H_2F^+ + ClO_4^-$$

Dizolvarea hexafluoroaluminatului de sodiu cu precipitarea trifluorurii de aluminiu, indică un proces amfoter, cînd soluţia în acid fluorhidric este tratată cu trifl uorură de bor :

$$Na_3AlF_6 + 3BF_4^- \rightleftarrows AlF_3 + 3NaBF_4 + 3F^-$$

Această reacţie este analogă cu :

$$NaAlO_2 + H_3O^+ \rightarrow Al(OH)_3 + Na^+$$

În acidul fluorhidric pot avea loc şi reacţii de oxidoreducere

$$3HAsF_6 + 2Ag \rightarrow 2AgAsF_6 + AsF_3 + 3HF$$

Ionizarea în acid fluorhidric este diferită faţă de ionizarea în apă. O sare binară care în apă dă doi ioni, în acid fluorhidric poate da patru. Astfel, azotatul de potasiu, acidul acetic formează patru ioni :

$$KNO_3 + 2HF = K^+ + HNO_3H^+ + 2F^-$$

$$CH_3COOK + 2HF = K^+ + HCH_3COOH^+ + 2F^-$$

Difluorura de hidrogen şi potasiu considerată ca bază poate fi neutralizată de acizii HSO_3F, HBF_4 şi $HSbF_6$:

$$KHF_2 + HSO_3F = KSO_3F + 2HF$$

Tetrafluorura de titan, pentafluorura de niobiu şi hexafluorura de tantal sînt acizi puternici, iar pentafluorura de fosfor este un acid slab (D. A. Mac Caulay — 1956). Acidul fluorhidric anhidru dizolvă un mare număr de substanţe organice.

Acidul fluorhidric este puţin disociat în soluţie. Crioscopic şi conductometric s-au pus în evidenţă indivizii HF, H^+, F^- şi HF_2^-. Valorile constantelor de echilibru sînt :

$$K = \frac{[H^+]\ [F^-]}{[HF]} = 6,71 \cdot 10^{-4}\ (25°C)$$

şi

$$K = \frac{[HF]\ [F^-]}{[HF_2]^-} = 0,259\ (25°C)$$

Mobilitatea ionului HF_2^- este mult mai mare (75) decît a ionului F^- (3,3 — 3,9).

În sistemul apă-acid fluorhidric au fost obţinute trei eutectice *E* (fig. 28) trei hidraţi şi un punct de tranziţie *T*. Formarea acestor hidraţi

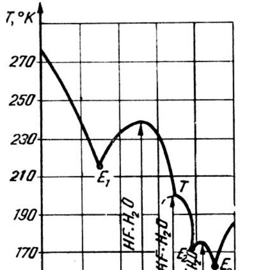


Fig. 28

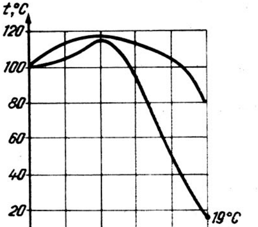


Fig. 29

puţin volatili care se condensează sub formă de picături explică faptul că acidul fumegă în aerul umed.

Acidul fluorhidric formează cu apa un amestec azeotrop de compoziție 35,4% HF care fierbe la 115,2°C (760 mm Hg). Izobarele de distilare ale soluției apoase (fig. 29) prezintă un maxim (120°C ; 36% HF).

Proprietăți chimice. Disocierea termică a acidului fluorhidric nu a putut fi pusă în evidență, ceea ce dovedește că el este relativ inert. Potențialul redox (calculat, deoarece nu se poate determina experimental) al cuplului F_2/F^- este 2,85 V. Această valoare este cea mai mare dintre toate valorile cunoscute. Fluorul neputînd exista în soluție apoasă din cauza reactivității sale, ionul F^- evident, nu este reducător.

În soluție apoasă, acidul fluorhidric este un acid slab în raport cu omologii săi. În soluție 0,1 N, 10% din molecule sînt disociate. La neutralizare cu o bază se degajă 16,3 kcal/mol. Deci mai mult decît la neutralizarea unui acid tare. Aceasta provine din căldura de disociere a acidului care este 2,6 kcal și care este pozitivă.

Chiar în stare lichidă, acidul fluorhidric anhidru nu atacă sticla și nu reacționează cu majoritatea metalelor, cu excepția celor alcaline, decît la temperatură înaltă. Potasiul reacționează exploziv chiar la temperatura obișnuită. Acidul fluorhidric comercial conține dioxid de sulf care contribuie la coroziunea metalelor. Acidul fluorhidric gazos sau în soluție atacă sticla energic fiind un bun agent de gravare :

$$CaSiO_3 + 6HF = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

În mediu apos se formează acid hexafluorosilicic, iar în mediu de acid sulfuric deshidratant, tetrafluorură de siliciu gazoasă. Obiectul de sticlă, acoperit cu ceară sau parafină, se supune atacului acidului fluorhidric, după ce se scrie sau se desenează cu un vîrf ascuțit. Părțile neacoperite sînt atacate și devin mate cînd se folosește acid fluorhidric gazos și transparente și mai puțin vizibile cînd se folosește o soluție de acid fluorhidric.

Fierul, oțelul și nichelul nu sînt atacați de acidul fluorhidric anhidru. Soluția de acid fluorhidric atacă majoritatea metalelor afară de argint, aur, platină și metalele vecine. Reacțiile au loc cu degajare de hidrogen :

$$Fe + 2HF = FeF_2 + H_2$$

Titanul care rezistă la acțiunea majorității agenților corosivi este trecut în trifluorură. Acidul fluorhidric reacționează cu borul și siliciul formînd fluoruri anhidre.

Acidul anhidru cît și soluția respectivă reacționează cu majoritatea oxizilor și hidroxizilor metalici formînd fluoruri, oxifluoruri și apă. Afinitatea acidului anhidru pentru apă îl face un bun deshidratant. Atacă azotații metalelor pămînturilor rare transformîndu-i în fluoruri. Acidul anhidru reacționează cu pentaoxid de difosfor și se obține oxitrifluorură de fosfor ; cu trioxid de sulf se obține acidul fluorosulfonic. Cu clorurile

unor acizi formează oxifluorurile respective: SOF_2, SO_2F_2, HSO_3F, POF_3, $SeOF_3$.

Prin tratarea pentaoxidului de difosfor cu o soluție de acid fluorhidric rezultă trei fluorofosfați: H_2PO_3F, HPO_2F_2 și HPF_6 (W. Lange, E. Müller — 1930).

Utimul compus $HPF_6 \cdot 6H_2O$ apare sub forma unor cristale cu punct de topire 31,5°C:

$$P_2O_5 + 12HF = 2HPF_6 + 5H_2O$$

Acidul hexafluorofosforic este un catalizator de condensare, polimerizare și esterificare. Bromurile, clorurile și iodurile metalice sînt descompuse de acidul anhidru cu formare de fluoruri.

Acidul fluorhidric formează o serie de compuși de adiție. Fluorurile de potasiu, rubidiu, cesiu, amoniu adiționează una sau mai multe molecule de acid fluorhidric. De asemenea se cunosc hidrați ai fluorohidrurilor de bluminiu și fier: $AlF_3 \cdot 3HF \cdot 3H_2O$ și $FeF_3 \cdot 3HF \cdot 3H_2O$ care probabil sînt combinații complexe $H_3[FeF_6] \cdot 3H_2O$ și $H_3[AlF_6] \cdot 3H_2O$.

Amestecurile de acid fluorhidric și acid azotic atacă energic borul, siliciul, niobiul, tantalul, molibdenul și aliajele lor. Nu sînt atacate aurul și platina. Acidul fluorhidric din comerț conține 40% HF și are densitatea 1,130. Acest acid fumegă la aer.

Acidul fluorhidric are o tendință pronunțată de a forma săruri, numite fluoruri. Fluorurile se pot prepara prin acțiunea fluorului asupra halogenurilor, oxizilor, sulfurilor și carbonaților, reacție activată de clor. Această reacție se realizează mai bine cu fluorură de clor. Se mai pot prepara fluoruri prin dublu schimb între fluoruri și cloruri (CaF_2, BaF_2) sau azotați (PbF_2), prin acțiunea acidului anhidru asupra carbonaților (CuF_2, CdF_2) și a clorurii anhidre (CrF_3, FeF_2, FeF_3, CoF_2, NiF_2) sau prin acțiunea unei soluții de acid fluorhidric asupra carbonaților (AgF, MgF_2, ZnF_2, MnF_2).

Fluorurile nemetalelor și semimetalelor sînt gazoase sau lichide la temperatura ordinară. Ele cristalizează numai la temperaturi joase. Formează rețele cristaline moleculare. Nu se dizolvă în apă și de cele mai multe ori se descompun dînd acid fluorhidric și acidul corespunzător. Analog se comportă tetrafluorura de titan, pentafluorura de niobiu și hexafluorura de molibden.

Fluorurile metalelor sînt în general incolore, dacă metalul nu imprimă o culoare. Posedă rețele cristaline ionice, cu o mare stabilitate. Au deci puncte de topire și de fierbere cuprinse între 800 și 1500°C. Fluorurile sînt mai puțin volatile decît clorurile. Caracterul ionic este mai evident la fluoruri decît la cloruri. Caracterul ionic este mai pronunțat la fluorurile care corespund unei valențe inferioare a metalului. Volatilitatea acestora este mai mică decît cea a fluorurilor superioare, fiind volatile

fluorurile următoare : VF_5, CrF_4, MoF_6 (p.t = 17,5°C), WF_6 (p.t = 2,3°C), UF_6 (p.t = 69,5°C), ReF_6 (p.t = 18,8°C), OsF_8 (p. t = 34,4°C), IrF_6 (p.t = = 44,4°C), GeF_4 (p. t = − 15°C), SiF_4.

Deosebit de marcantă este solubilitatea fluorurii de argint şi insolubilitatea difluorurii de calciu. În general, solubilitatea fluorurilor este mai mică decît a altor halogenuri, ea creşte cu dimensiunile halogenului şi cu raza cationului.

Întrucît raza ionului fluor r_{F^-} = 1,36 Å se apropie de cea a ionului oxigen $r_{O^{2-}}$ = 1,40 Å există o analogie între structurile cristaline ale oxizilor şi fluorurilor. În cazul siliconilor, ionii F^- înlocuiesc în tetraedrii SiO_4, din care sînt constituiţi silicaţii, unii atomi de oxigen, rezultînd o degradare a stabilităţii acestora şi o scădere a punctului de topire.

Din cauza volumului ionic mic, fluorul are tendinţa de a forma săruri complexe solubile şi stabile. Se cunosc fluorosilicaţi, fluorostanaţi, fluorotitanaţi, fluorozirconaţi de constituţie $Me'_2[Me^{IV}F_6]$, toţi izomorfi (seria izomorfă a lui C. de M a r i g n a c — 1859). Au fost separaţi în stare pură acizii : H_2SiF_6, H_2TiF_6. Analog hexafluoroaluminatului de sodiu se cunoaşte hexafluoroferatul de sodiu Na_3FeF_6 care este insolubil în apă. Alte fluoruri complexe sînt : K_3ThF_7, $KThF_5$, Rb_2YF_5, Cs_3LaF_6, KBF_4, $KMgF_3$, K_2MgF_4, $RbMgF_3$ etc. Fluorurile sînt utilizate ca fondanţi.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i o l o g i c e. Acidul fluorhidric anhidru, lichid sau gazos este foarte iritant. El produce arsuri greu de vindecat şi lasă cicatrice. Soluţiile de acid fluorhidric produc şi ele arsuri. Trebuie să se lucreze cu ochelari, mănuşi, costum impermeabil, cizme. Se intervine cu o pomadă ce conţine oxid de calciu pentru neutralizare, lactat sau gluconat de calciu cu care se pot face şi injecţii. Nu se folosesc grăsimi care fac ca fluorul să pătrundă în organism. Fluorurile simple şi cele complexe ca şi o serie de compuşi organici sînt toxice. Toxicitatea fluorurilor se datoreşte proprietăţii de a precipita calciul în organism. Fluorofosfonaţii

R
\
O=P — OR′ ca vapori sau aerosoli sînt „gazele" de luptă cele mai
/
F

toxice.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Amestecul de acid hexafluorosilicic şi acid fluorhidric se poate titra cu hidroxid alcalin în prezenţa fenolftaleinei. Au loc reacţiile :

$$HF + OH^- = F^- + H_2O$$

$$H_2SiF_6 + 6OH^- = 6F^- + SiO_2 + 4H_2O$$

Determinarea acidului hexafluorosilicic în prezenţa acidului fluorhidric se poate face adăugînd soluţiei puţin acid clorhidric apoi clorură de sodiu şi evaporînd la sec pentru a îndepărta tot acidul fluorhidric. Chimia analitică a fluorului este determinată de solubilitatea fluorurii de argint şi

insolubilitatea fluorurilor de calciu, toriu, lantan, ceriu, zirconiu. De asemenea, formarea unor fluoruri complexe ale aluminiului, zirconiului, toriului, fierului prezintă importanță analitică. Tetrafluorura de siliciu reacționează cu o picătură de apă, tulburînd-o prin formarea silicei :

$$SiF_4 + 2H_2O = 4HF + SiO_2$$

Fluorurile decolorează acidul peroxititanic formînd $[TiF_6]^{2-}$, lacul de alizarin-sulfonat de sodiu cu zirconiu, complexul de fier-acetil-acetonă, schimbă culoarea verde a feronei (acid 7-iodo-8-oxichinolin-5-sulfonic cu ionii feroși) în galben (P. U r e c h — 1942) etc.

Î n t r e b u i n ț ă r i. Acidul fluorhidric a devenit un produs al marii industrii chimice. În chimia organică se utilizează drept catalizator.

Fluorurile AgF_2, CoF_3, MnF_3, SbF_3 sînt agenți fluoruranți. Acidul fluorhidric este utilizat în gravarea sticlei, în industria aluminiului (prepararea criolitei artificiale care servește ca fondant electrolitic) și în cea a apei oxigenate. Se folosește în industrie pentru a îndepărta nisipul rămas pe fontă.

Acidul fluorhidric sau fluorura de sodiu împiedică dezvoltarea speciilor sălbatice de drojdie și a microdermelor care au acțiune dăunătoare asupra fermentațiilor, fără să deranjeze prea mult dezvoltarea normală a drojdiilor de cultură acomodate. În cantitate mică (5 g/hl HF 30%) adăugat maielelor de la fabricarea berii, împiedică fermentația butirică și lactică.

Fluorurile de sodiu, zinc și cupru (în loc de $CuSO_4 + ZnCl_2$) ca și acidul sînt antiseptice și servesc la impregnarea traverselor de cale ferată, contribuind la conservarea lemnului. Prin acțiunea sa asupra percloratului de potasiu sau de bariu, acidul fluorhidric servește la prepararea acidului percloric, iar prin acțiunea sa asupra peroxidului de bariu servește la prepararea apei oxigenate.

COMBINAȚIILE FLUORULUI CU OXIGENUL

Tendința fluorului de a se combina direct cu oxigenul este redusă. Existența unei combinații a fluorului cu oxigenul a fost semnalată în anul 1909 de O. R u f f și J. Z e d n e r. Astăzi se cunosc combinațiile F_2O_3, F_2O_4, F_2O și F_2O_2. Datele asupra fluorurilor FO, F_2O_3 și F_2O_4 nu sînt concludente.

Difluorura de oxigen F_2O. P. L e b e a u și A. D a m i e n s (1927) au observat formarea acestui oxid la electroliza $KF \cdot 2HF$ cu catod de fier sau de nichel cînd baia conține cantități mici de apă. Se prepară prin metoda acelorași autori (1929), trecînd un curent de fluor printr-un tub de platină introdus într-o soluție de hidroxid de sodiu :

$$2F_2 + 2NaOH = F_2O + 2NaF + H_2O$$

Gazul cules pe o cuvă cu apă (care dizolvă fluorul nereacţionat) şi lichefiat cu aer lichid, este separat de oxigen prin distilare într-o coloană argintată. Gazul trebuie cules imediat de pe soluţia alcalină deoarece în caz contrar are loc reacţia :

$$F_2O + 2NaOH = O_2 + 2NaF + H_2O$$

Vaporii de apă se reţin printr-o trapă răcită cu dioxid de carbon — acetonă. Toate ieşirile din aparatul de distilare trebuie să conţină trape cu iodură de potasiu.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Difluorura de oxigen este un gaz incolor, cu miros intens, puţin diferit de al fluorului. Produce uşor edem pulmonar. Este puţin solubil în apă. În stare lichidă este galben. La —190°C are densitatea 1,65. Punctul de topire al difluorurii de oxigen (98,5%) este —223,8°C şi cel de fierbere —144,8°C.

Benzile din spectrul de absorbţie au fost puse pe seama disocierilor :

$$F_2O \rightleftarrows F_2 + O;\ F_2O \rightleftarrows F + OF;\ 2F_2O \rightleftarrows 2F + F_2O + O$$

Spectrele în infraroşu indică distanţa $r_{F-O} = 1,38$ Å şi unghiul F—O—F de 101,5° în acord cu studiile de difracţie de electroni. O structură unghiulară derivă din principiul dirijării valenţelor. Legăturile între fluor şi oxigen sînt covalente :F̤̈ : Ö: S-a calculat un grad de legătură ionică

:F̤:

de 6%. Se apreciază că unghiul determinat experimental este mai mare decît prevede principiul dirijării valenţelor din cauza forţelor de repulsie între atomii de fluor.

P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e. Difluorura de oxigen este relativ stabilă. Nu este anhidrida acidului hipofluoros, adică nu conferă apei proprietăţi acide. Soluţia are proprietăţi oxidante. Este descompusă de apă şi hidroxizi alcalini fără a forma acid hipofluoros sau hipofluoriţi :

$$F_2O + H_2O = O_2 + 2HF \quad \Delta H = 74,8 \text{ kcal}$$

$$F_2O + 2KOH = 2KF + O_2 + H_2O$$

Cu hidracizii, halogenii şi hidrogenul sulfurat, difluorura de oxigen explodează. Cu iodura de potasiu au loc reacţiile :

$$F_2O + 4KI = 2KF + K_2O + 2I_2$$

$$K_2O + I_2 = KI + KIO$$

$$3KIO = 2KI + KIO_3.$$

Amestecată cu hidrogenul, metanul sau oxidul de carbon şi aprinsă, difluorura de oxigen explodează.

Cu clorul reacţionează cu explozie formînd ClF, ClOF şi Cl_2O. Atacă metalele prin încălzire şi formează fluoruri superioare. Oxidează clorura de staniu (II) la clorura de staniu (IV), arseniţii la arsenaţi, sulfatul de

fier (II) la sulfatul de fier (III), sulfitul de potasiu la sulfat, sărurile cromice la cromați. Acțiunea oxidantă a difluorurii de oxigen se bazează pe reacția :

$$F_2O + H_2O = 2HF + 2O$$

Întrebuințări. Difluorura de oxigen este unul din cele mai bune lichide oxidante pentru propulsia rachetelor (A. S. Leonard-1946). Acidul azotic fumans este însă mai practic. Fluorul și oxigenul prezintă o performanță superioară oxidului de azot din acest punct de vedere. Poate fi folosit ca agent de fluorurare.

Monofluorura de oxigen F_2O_2. Monofluorura de oxigen a fost preparată de O. Ruff și W. Menzel (1933), prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec echimolecular de oxigen și fluor într-un aparat de cuarț (fig. 30), la presiune de 15—20 mm Hg și la temperatura aerului lichid. Se prezintă ca un solid roșu-oranj care se topește la —163,5°C și se descompune la —100°C în elemente și nu în molecule FO.

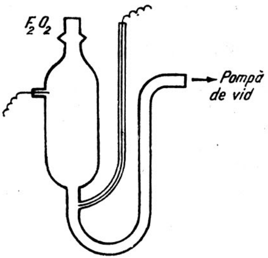


Fig. 30

Monofluorura de oxigen se mai poate obține prin acțiunea luminii ultraviolete asupra unui amestec de difluorură de oxigen și oxigen lichid :

$$2F_2O + O_2 \rightarrow 2F_2O_2$$

Densitate de vapori indică formula F_2O_2. În stare gazoasă este brună pal. În stare lichidă are o culoare roșie și fierbe la —57°C. Poate fi reprezentată prin formula $O = O = F_2$. Diametrul molecular este 7 Å.

Difluorura de trioxigen F_2O_3 s-a presupus că ia naștere prin acțiunea razelor ultraviolete asupra unui amestec de fluor lichid și oxigen lichid. Supunînd descărcărilor electrice, la o temperatură de —200°C un amestec în proporții stoechiometrice de oxigen și fluor, s-a obținut în anul 1938, F_2O_3 și în anul 1960, F_2O_4. Acești compuși sînt mai instabili și mai oxidanți decît precedenții.

S-a încercat prepararea hipofluoriților și a fluoraților. Astfel, s-a trecut un curent de fluor printr-o soluție (50%) de hidroxid de potasiu. Compusul obținut după evaporare și topire era oxidant, ceea ce înseamnă că conținea probabil un hipofluorit sau fluorat.

Supunînd electrolizei o topitură de hidroxid și fluorură de potasiu într-o capsulă de argint drept catod, în care se introduce un anod de grafit, se obține un precipitat după dizolvare în apă și acidulare cu acid azotic. Precipitatul conține fluor și argint și este probabil un fluorat de argint.

CLORUL

Simbol : Cl ; $Z = 17$; Masă atomică : 35,453

Basilius Valentinus a obţinut în a doua jumătate a secolului al XV-lea acidul clorhidric, încălzind vitriolul de fier (sulfat de fier) cu clorură de sodiu. J. R. Glauber (1648) a folosit în locul vitriolului de fier, acid sulfuric. A. L. Lavoisier (1789) l-a numit acid muriatic (*muria*—saramură), crezînd că acest acid este o combinaţie oxigenată a unui element necunoscut.

C. W. Scheele (1774) a oxidat acidul clorhidric cu piroluzită, numind gazul care se dezvoltă acid muriatic deflogisticat. Oxigenul dezvoltat cînd clorul reacţionează cu apa a fost atribuit eronat faptului că clorul este o combinaţie cu oxigenul. Asupra muriului, radicalul acidului clorhidric, s-au făcut numeroase studii. J. L. Gay-Lussac şi L. J. Thénard (1809) au încercat fără rezultate să descompună clorul şi au fost primii care au indicat că este vorba de un gaz elementar. H. Davy (1810) a arătat că gazul nu se combină cu carbonul nici la temperatură înaltă, deci nu a putut extrage oxigenul din gazul oximuriatic. H. Davy a dat acidului oximuriatic numele de clor (*cloros*—galben-verzui) din cauza culorii sale. Ideea aceasta a fost definitiv admisă după studiile lui J. L. Gay-Lussac şi L. J. Thénard asupra iodului (1814). Ideile lui A. L. Lavoisier asupra acizilor erau atît de puternice, încît C. F. Schönbein (1855) considera clorul ca o combinaţie cu oxigenul. Mai corect clorul molecular se numeşte diclor.

Stare naturală. Cantitatea de clor a scoarţei pămîntului este de 0,045%. Clorul, ca şi ceilalţi halogeni, nu se găseşte liber în natură din cauza puternicei tendinţe de combinare. Se găseşte sub formă de depozite de clorură de sodiu (sare gemă, halită) depuse prin evaporarea unor mări închise sau lacuri. În ţara noastră se găsesc saline în formaţiunile terţiarului la : Ocnele Mari, Slănic, Tîrgu-Ocna, Cacica, Praid, Ocna Dej, Ocna Mureşului, Ocna Sibiului etc.

Sursa cea mai importantă este apa mării în care se găsesc circa 3% săruri din care circa 80% este clorură de sodiu şi alte cloruri în proporţie mai mică (clorură de potasiu, magneziu, calciu). Lacurile sărate (Marile lacuri sărate din Utah), Marea Caspică, Marea Moartă conţin concentraţii mult mai mari de cloruri şi alte săruri.

La ţărmul acestor mări apa devine saturată în clorură de sodiu care se depune. La evaporarea apei mărilor, concentraţia în săruri creşte. Sărurile care se găsesc în concentraţie mai mare şi au solubilitate mai mică, se separă. Se separă întîi clorura de sodiu, apoi săruri duble ce conţin clorură de sodiu. Se separă apoi clorură de potasiu şi ulterior sărurile duble ale potasiului şi magneziului. Rămîne un rest bogat în diclorură de magneziu. Printr-un astfel de proces s-au depus sărurile de la Stassfurt (Germania). Diclorura de magneziu hidratată se numeşte bischofită $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Alte cloruri duble sînt tachidrita $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$, douglasita $2KCl \cdot FeCl_2 \cdot 2H_2O$ etc.

Se cunosc un mare număr de minerale : piromorfitul $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mimetesitul $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, vanadinitul $Pb_5(VO_4)_3Cl$ etc. Există şi minerale formate din cloruri simple sau complexe, dar care nu sînt importante pentru industria clorului : silvina KCl, carnalita $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, salmiacul NH_4Cl, nantockitul CuCl, kerargyritul AgCl, calomelul HgCl etc.

La cristalizarea magmei numai o parte din clor se separă ca apatit $3Ca_3(PO_4)_2Ca(F, Cl)_2$ sau sodalit $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$. Altă parte se dezvoltă din vulcani (ca acidul clorhidric sau cloruri gazoase).

Se cunosc oxi şi hidroxicloruri, ca de exemplu : matlockitul Pb_2OCl_2, laurionitul Pb(OH)Cl, atacamitul $Cu(OH)Cl \cdot Cu(OH)_2$ etc. Rocile sedimentare conţin aceeaşi cantitate de clor, însă o concentraţie mai mică de brom decît cele vulcanice (W. Behne—1953).

Clorul se găseşte atît în regnul vegetal cît şi în cel animal. Se regăseşte în cenuşa plantelor şi animalelor sub formă de cloruri şi în lichidele organismului (sînge, limfă, lapte, urină). Acidul clorhidric se găseşte în sucul gastric (circa 0,2—0,4 %). El are un rol important în digestie.

Obţinere. Clorul se obţine în laborator şi în industrie.

Metode de laborator. Reacţiile chimice de obţinere a clorului în laborator se bazează pe oxidarea acidului clorhidric cu dioxid de mangan, dioxid de plumb, clorură de var, cloraţi, permanganaţi, dicromaţi etc.

Metoda C. W. Scheele. Prin încălzirea la circa 90°C a unui amestec de acid clorhidric comercial (37 %) cu bulgări de dioxid de mangan (piroluzită) se admite că se formează intermediar tri sau tetraclorură de mangan, instabilă, care se descompune :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

Acidul clorhidric se adaugă dintr-o pîlnie picurătoare peste dioxidul de mangan. Curentul de gaze se trece prin apă pentru reţinerea acidului clorhidric antrenat şi printr-un turn cu diclorură de calciu anhidră sau acid sulfuric, pentru reţinerea apei. Clorul se prinde într-un vas din care dezlocuieşte o soluţie de clorură de sodiu, întrucît atacă mercurul pe care se culeg alte gaze. Clorura manganului divalent poate fi transformată parţial din nou în dioxid (amestecată cu oxid) de un curent de aer în prezenţa oxidului de calciu.

În locul acidului clorhidric se poate folosi un amestec de sare şi acid sulfuric, cînd poate avea loc reacţia (procedeul L. C. Berthollet) :

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Metoda cu clorură de var $CaOCl_2$. Într-un aparat Kipp se lasă să vină în contact acid clorhidric comercial cu bucăţi de clorură de var (Boissenat—1849). Are loc reacţia :

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Deoarece clorura de var este impurificată cu carbonat, clorul conține anhidridă carbonică.

Metoda cu permanganat de potasiu $KMnO_4$. Se lasă să cadă HCl (d = = 1,19) picătură cu picătură, dintr-o pîlnie picurătoare, peste permanganat de potasiu solid, aflat într-un balon cu fund rotund. Are loc reacția (B. Lewis, E. Wedekind—1909) :

$$2KMnO_4 + 16HCl \xrightarrow{15°C} 2MnCl_2 + + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2$$

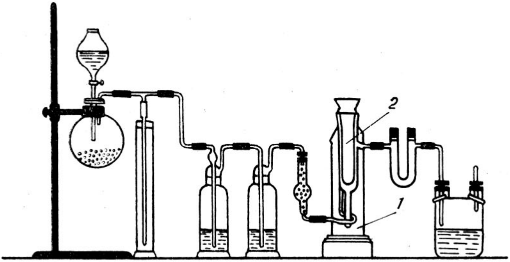


Fig. 31

Un vas spălător conține o soluție concentrată de permanganat de potasiu care reține acidul clorhidric. Un alt vas cu acid sulfuric concentrat este urmat de un tub cu diclorură de calciu anhidră sau pentaoxid de difosfor pe bucăți de argilă, care rețin umiditatea.

Clorul gazos poate fi lichefiat în vasul *1* (fig. 31), în care amestecul răcitor (CO_2 solid și acetonă sau alcool) se introduce în vasul *2*. Tubul în U conține piatră ponce îmbibată cu acid sulfuric concentrat, iar vasul P. Woulfe conține o soluție concentrată de hidroxid alcalin pentru a reține clorul nelichefiat. Se folosesc dopuri de plută parafinate. Tuburile de sticlă se pun cap la cap. Șlifurile pentru exsicatoare se ung cu lanolină sau vaselină. Evaporarea clorului din vasul *1* permite obținerea clorului gazos pur.

Metoda cu dicromat, cromat sau anhidridă cromică. În metoda cu dicromat (A. A. Jakowkin—1899) se încălzește ușor un amestec de dicromat de potasiu cu acid clorhidric (d = 1,12) timp de cîteva ore. Se obține un curent de clor pur. Au loc reacții de tipul :

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

$$2CrO_3 + 12HCl = 2CrCl_3 + 6H_2O + 3Cl_2$$

Se pot folosi și alți oxidanți ca dioxidul de plumb, bismutatul de potasiu, cloratul de potasiu topit (Pebal—1875) sau o soluție de clorat de potasiu

(M. Schacherl—1876). În ultimul caz rezultă clor impurificat cu dioxid de clor care se elimină trecîndu-l printr-un tub cu azbest încălzit la roșu (F. P. Treadwell și W. W. Christie—1905) :

$$NaClO_3 + 6HCl = NaCl + 3H_2O + 3Cl_2$$

Purificarea clorului se mai poate face trecîndu-l prin apă răcită cu gheață. Se formează un hidrat solid, din care se obține clorul prin încălzire.

Piroliza clorurilor metalice. Clorurile unor metale grele, în trepte superioare de valență, avînd o energie liberă de formare relativ mică, sînt susceptibile de descompunere termică. Astfel, prin descompunerea tetraclorurii de platină (V. și C. Meyer—1879) sau a triclorurii de aur (W. Wahl—1913) etc., se obține clor gazos :

$$PtCl_4 \xrightarrow{374°C} PtCl_2 + Cl_2$$

$$PtCl_2 \xrightarrow{582°C} Pt + Cl_2$$

$$2CuCl_2 \xrightarrow{500°C} Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

$$2AuCl_3 \xrightarrow{175°C} 2AuCl + 2Cl_2$$

$$2AuCl \xrightarrow{185°C} 2Au + Cl_2$$

$$PbCl_4 \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2$$

Metode industriale. În secolul al XIX-lea, acidul clorhidric era un produs secundar, supărător, greu de stocat, al fabricilor de sodă care foloseau procedeul M. Leblanc. Se utiliza la obținerea clorului, care cu hidroxid de calciu (II) dădea clorură de var folosită ca oxidant (albire). Clorul provenea deci din acidul clorhidric (H. Deacon).

La începutul secolului al XX-lea, ca urmare a dezvoltării metodelor electrolitice de preparare a sodei caustice, rezulta clor. Acidul clorhidric se obținea prin procedeul H. Deacon, invers, adică prin sinteză.

Ca urmare a dezvoltării industriei compușilor organici, clorul electrolitic acționează asupra unei hidrocarburi rezultînd acid clorhidric. Astfel, vaporii de benzen reacționează cu clorul în contact cu clorura de fier (III) :

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

Procedeul H. Deacon pentru prepararea clorului a fost reluat deci sub variante noi (B.A.S.F. Oppau).

Clorul se obține din acid clorhidric sau cloruri prin mijloace chimice și electrolitice. Există două metode principale bazate pe oxidarea acidului clorhidric.

Procedeul W. Weldon (1866). Se utilizează diclorura de mangan rezultată din reacția lui C. W. Scheele de mai sus. Problema regenerării piroluzitei cu oxigenul din aer, în metoda lui K. W. Scheele a fost pusă încă din anul 1856 (Forchammer). W. Weldon a tratat soluția

limpede de diclorură de mangan cu un exces de lapte de var $Ca(OH)_2$ la 60°C şi a trecut un curent de aer prin acest amestec. Amestecul se transformă într-un nămol negru care se depune. După separarea diclorurii de calciu, manganitul de calciu se foloseşte pentru a descompune altă cantitate de acid clorhidric. Au loc reacţiile :

$$2MnCl_2 + 4Ca(OH)_2 + O_2 = 2CaMn_2O_3 + 4H_2O + 2CaCl_2$$

$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

Deşi în acest procedeu se consumă o cantitate de acid clorhidric mai mare decît în metoda K. W. Scheele, este mai economic, deoarece nu necesită o nouă cantitate de dioxid de mangan.

Diclorura de mangan se poate oxida sub 200°C cu aer. Oxidul format serveşte la oxidarea unei noi cantităţi de acid clorhidric (W. Weldon—1883). Au loc reacţiile :

$$4MnCl_2 + 3O_2 = 2Mn_2O_3 + 4Cl_2$$

$$2Mn_2O_3 + 12HCl = 4MnCl_2 + 2Cl_2 + 6H_2O$$

Procedeul H. Deacon-Hurter (1868). Acest procedeu se bazează pe reacţia reversibilă :

$$4HCl + O_2 \xrightleftharpoons{200°C} 2H_2O + 2Cl_2$$

Se trece un amestec de acid clorhidric şi aer peste corpuri poroase îmbibate cu sulfat de cupru (II) şi uscate. Este deci vorba de o oxidare catalitică a acidului clorhidric cu oxigenul din aer.

Întrucît căldura de formare a apei este de 58 kcal/mol şi a acidului clorhidric este 23,9 kcal/mol se observă că reacţia este exotermă. Reacţia de mai sus se petrece cu contracţie de volum. Deoarece contracţia de volum nu este prea mare şi deci influenţa presiunii asupra randamentului este mică, se preferă presiunea obişnuită. Deşi reacţia este exotermă, totuşi viteza ei sub 800°C este atît de mică, încît reacţia nu are aplicaţie industrială. H. Deacon a înlăturat acest inconvenient utilizînd drept catalizator diclorura de cupru, care măreşte viteza de reacţie la o temperatură joasă. Diclorura de plumb acţionează ca un promotor. Temperatura optimă este 450—490°C. Randamentul în clor creşte cu cantitatea de oxigen şi ajunge la 80% pentru o concentraţie de 25% HCl în amestecul gazos. Acest amestec încălzit la 400°C se trece peste bucăţi de cărămizi poroase îmbibate cu diclorură de cupru slab acidă. După ieşirea din aparatul de cataliză, acidul netransformat şi vaporii de apă se condensează într-un refrigerent, iar urmele de acid sînt reţinute într-un turn umplut cu cocs peste care curge apă. Amestecul de aer şi clor obţinut conţine 11% clor şi serveşte la obţinerea clorurii de var.

Clorura de cupru (I) la încălzire în aer reacţionează astfel :

$$4CuCl + O_2 = 2Cu_2OCl_2$$

$$Cu_2OCl_2 + 2HCl = 2CuCl + H_2O + Cl_2$$

Amestecul de clorură de fier trivalent şi clorură de potasiu cu clorură de cupru (II) drept promotor are şi el acţiune catalitică (D. J. P y e, W. J. J o s e p h—1951).

Procedeul B.A.S.F. utilizînd drept catalizator un amestec topit de clorură de fier (III) şi de potasiu a reuşit să scadă considerabil temperatura de reacţie. Cu oxigen pur se ajunge la un conţinut de 95% în clor. Problema preparării clorului a ridicat pe cea a preparării acidului clorhidric prin procedeul J. H a r g r e a v e s :

$$4NaCl + 2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

Se mai poate obţine şi clor neimpurificat cu hidroxid prin acţiunea trioxidului de sulf asupra clorurii de sodiu (R. K. I l e r—1945). Reacţia care are loc la 400°C în prezenţa vanadiului este :

$$2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2$$

Amestecul de dioxid de sulf şi clor se separă trecîndu-l peste tetraclorură de zirconiu cu care dioxidul de sulf dă un compus de adiţie şi clorul trece purificat. Se mai poate purifica prin distilare sau prin reţinere pe triclorură de antimoniu (care trece în $SbCl_5$) care îl eliberează la 140°C (K. W. G e n b e r t—1953).

S-a folosit şi acidul azotic (1951) pentru oxidarea acidului clorhidric sau pentru punerea clorului în libertate din clorură de sodiu (N. N. D r o z i n, I. S. G o l i n k e r—1949).

$$4NaCl + 4HNO_3 = 3NaNO_3 + 3/2Cl_2 + NaCl + 2H_2O + NO$$

Obţinerea clorului din cloruri. Au fost folosite în acest sens diclorura de magneziu, diclorura de calciu, clorura de amoniu şi clorura de sodiu.

1. Clorura de magneziu este uşor descompusă în stare anhidră de către oxigenul din aer (W. M o l d e n h a u e r—1906) :

$$MgCl_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows MgO + Cl_2$$

Aceasta este o recţie reversibilă. La 50°C se obţin 0,3% Cl_2 şi 99,7% O_2, iar la 750°C se obţin randamentele de 93,3% Cl_2 şi 6,7% O_2. Deshidratarea diclorurii de magneziu naturale ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) se face în curent de acid clorhidric, deoarece din cauza hidrolizei se obţine oxiclorură. Procedeul practic W. Weldon-Péchiney (1884) constă în deshidratarea diclorurii de magneziu în aer şi trecerea ei în oxiclorură. Aceasta, în cuptoare speciale, cu aerul, la o temperatură mai înaltă cedează clorul.

2. Clorura de sodiu se poate calcina în curent de aer cu sulfat de fier (II). Are loc reacţia :

$$8NaCl + 4FeSO_4 + 3O_2 = 4Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3 + 4Cl_2$$

Reacţia se aplică atunci cînd clorul respectiv se foloseşte pe cale umedă pentru tratarea minereurilor de cupru.

Clorura de amoniu se poate disocia la 350—400°C în amoniac şi acid clorhidric. Acidul clorhidric reacţionează cu oxidul de nichel depus pe caolin formînd apă şi diclorură de nichel. Această clorură se descompune în curent de aer la 500—600°C, furnizînd clor şi din nou oxid de nichel (L. Mond—1886).

Există şi alte reacţii de obţinere a clorului din cloruri. Astfel, de exemplu (E. M. Partridge, E. W. Scaritt—1925) :

$$8Na_2S_2O_7 + 16NaCl + 2KMnO_4 = 2KCl + 2MnCl_2 + 16Na_2SO_4 + 5Cl_2$$

Astăzi clorul se prepară exclusiv prin metoda electrolitică din clorură de sodiu.

Metode electrolitice. Pînă în anul 1890, clorul şi hidroxidul de sodiu s-au obţinut prin procedee pur chimice. Fabricarea sodei după M. Leblanc era baza industriei alcaliilor şi a clorului. Carbonatul era caustificat iar acidul clorhidric servea la obţinerea clorului şi a compuşilor săi. Procedeul E. Solvay a lipsit chimia clorului de baza sa practică. Punerea în funcţiune a procedeului electrochimic (1894) de fabricare a clorului a însemnat şi naşterea electrochimiei moderne. Prin electroliză se obţine în acelaşi timp clor, hidroxid alcalin şi hidrogen. Electroliza clorurii de sodiu s-a dezvoltat ca urmare a creşterii necesităţii de clor în clorurarea benzenului şi în general în procesele de clorurare în chimia organică, industria lacurilor şi materialelor plastice, a fabricării polistirenului (care necesită $AlCl_3$), a policlorurii de vinil (care foloseşte HCl) a oxidului de etilenă pentru industria detergenţilor (care utilizează Cl_2). Producţia de mătase artificială necesită hidroxid de sodiu. Reacţia globală care are loc în procesul electrolizei clorurii de sodiu se scrie :

$$NaCl_{(sol)} + H_2O = NaOH_{(sol)} + 1/2Cl_2 + 1/2H_2 \qquad \Delta H = 52{,}08\ \text{kcal}$$

Se formează la anod clor şi hidroxid de sodiu şi la catod hidrogen. Este necesar ca cele două compartimente să fie separate, întrucît clorul reacţionează cu hidrogenul. Potenţialul de separare al hidrogenului este (la *p*H 7) 0,41 V şi cel al oxigenului 0,82 V, deci tensiunea de descompunere a apei este 1,23 V (la 25°C). Potenţialele individuale ale unui electrod de sodiu şi ale unuia de clor sînt respectiv 2,71 + 1,36 = 4,07 V. Deci tensiunea de descompunere a unei soluţii de NaCl 1M este 4,07 V. La electroliza unei soluţii apoase de clorură de sodiu ar trebui în consecinţă să se degaje întîi oxigen la anod şi hidrogen la catod. Însă, pe un anod de grafit, într-o soluţie de clorură de sodiu şi la o densitate de curent de 1000 A/m², oxigenul are o supratensiune (1,1 V) mai mare decît potenţialul de separare a clorului, care are o supratensiune mică (0,1 V). Pentru a separa oxigenul sînt deci necesari 1,1 + 0,8 = 1,9 V, pe cînd pentru separarea clorului 0,1 + 1,4 = 1,5 V. Reacţia care are loc la anod se scrie :

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e$$

La catod se descarcă ionii de hidrogen, de obicei, pe un material (Fe) pe care hidrogenul are o supratensiune redusă (0,01 V) :

$$2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O$$

Concentrația ionilor de hidrogen este de circa 10^{14} ori mai mică decît cea a ionilor de sodiu în soluție de NaCl 1M amestecată cu hidroxid de sodiu 1M. Într-o soluție cu 1 mol ioni de hidrogen la litru, potențialul hidrogenului se modifică de la 0,0 la $14 \times 0,059 = 0,82$ V, ceea ce este totuși foarte mic în raport cu al sodiului (2,71 V) care rămîne în soluție, nedescărcîndu-se. Electrolitul de la catod devine alcalin datorită ionilor de hidroxid al apei :

$$2H_2O - H_3O^+ = OH^-$$

Din datele de mai sus se observă că tensiunea de descompunere a unei celule cu o soluție de NaCl 1M ca anolit și o soluție NaOH 1M drept catolit este (la o descărcare fără supratensiune) : $1,36 + 0,82 = 2,18$ V. Conform legilor lui M. F a r a d a y se separă 1 val cînd se consumă 96 500 As = = 96 500 C = 26,8 Ah = 1 F. Pentru separarea acestor cantități sînt necesari $96\,500 \cdot 2,18 = 210\,000$ Ws = 0,058 kWh. Aceasta înseamnă că pentru 100 kg clor sînt necesari 164 kWh.

Admițînd în relația J. W. Gibbs-H. von Helmholtz că coeficientul de temperatură este mic, ceea ce înseamnă că de fapt căldura de reacție Q este egală cu energia liberă ΔH (aproximația J. Thomsen-M. Berthelot) și relația 100 kWh = 860 kcal, rezultă din ecuația termică de mai sus, că pentru 100 kg clor sînt necesari 171 kWh, ceea ce concordă cu valoarea dată mai sus. Tensiunea de descompunere este în acest caz $\frac{52,08}{860 \cdot 0,0268} = 2,26$ V, de asemenea în concordanță cu datele de mai sus. Practic trebuie învinsă supratensiunea de care s-a vorbit, rezistența electrolitică de transport, rezistența diafragmei, astfel încît în locul tensiunii de 2,2 V se folosesc circa 3,2—3,8 V. Materialul anodic conține impurități pe care supratensiunea oxigenului este mică, deci se degajă și oxigen. Aceasta este favorizată de ionii hidroxid care migrează de la catod și micșorează potențialul reversibil de separare a clorului și de faptul că în soluții diluate de clorură de sodiu potențialul de separare a clorului crește. Pentru aceste motive se lucrează în soluții concentrate de clorură de sodiu și slab acide. Datorită conductibilității echivalente diferite a ionilor Na^+ (50,1 $cm^2 \cdot \Omega^{-1}$ la 25°C) și Cl^- (76,3 $cm^2 \cdot \Omega^{-1}$ la 25°C) soluția catodică se îmbogățește în ioni, devine mai densă, pe cînd cea anodică mai ușoară. Ionii hidroxid cu viteză de transport enormă (198 $cm^2 \cdot \Omega^{-1}$ la 25°C) datorită și difuziunii cerută de variația de concentrație, migrează la anod și produc reacții secundare. Trecînd saramura de alimentare întîi în spațiul anodic, apoi în cel catodic, adică invers migrării hidroxidului, se reduce difuziunea ionilor de hidroxid prin diafragmă. Ridicarea temperaturii mărește conductivitatea reducînd consumul de curent.

Uneori se urmărește realizarea unor reacții secundare (prepararea hipocloriților, cloraților).

Pentru a împiedica aceste reacții secundare la obținerea electrolitică a clorului se separă spațiul anodic de cel catodic. Există mai multe procedee în acest sens : procedeul cu diafragmă, cu mercur și cu clopo

P r o c e d e u l c u d i a f r a g m ă. Acest procedeu a fost introdus pe scară largă de G r i e s h e i m (1890). Există celule cu diafragmă verticală (G r i e s h e i m, H a r g r e a v e s, O. A. N e l s o n, fig. 32 etc.) și celule cu diafragmă orizontală (J. B i l l i t e r, A. H. H o k e r).

În celule verticale, saramura trece de la anod *1* la catod *2*. Catodul este construit din fier sau oțel, iar anodul din grafit sau magnetită topită la temperatură înaltă (magnetita rezistă mai ușor la atacul oxigenului și clorului). Diafragmele se construiesc din azbest, din amestec de azbest și baritină *3* sau din plăci de silice poroasă presate special.

Diafragmele nu sînt perfecte și hidroxidul de sodiu de concentrație 3—8% difuzează în compartimentul anodic, ceea ce face ca în practică, electroliza să se întrerupă la această concentrație. Clorul obținut prin acest procedeu este foarte pur (98%) și ușor de lichefiat.

Întrucît prin diafragmele verticale lichidele străbat ușor datorită presiunii hidrostatice, s-au construit celule cu catod orizontal, la care lichidul este mai dens la partea inferioară.

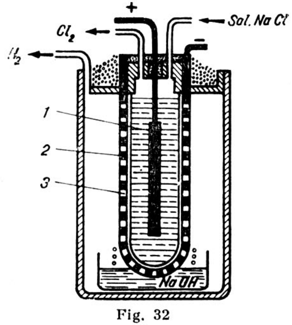


Fig. 32

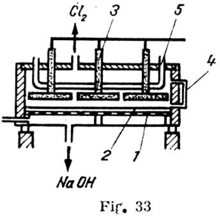


Fig. 33

Celula orizontală W. v o n S i e m e n s—J. B i l l i t e r a fost introdusă în anul 1907 (fig. 33). Deasupra fundului unei cutii de oțel căptușită, pe pereții laterali de beton se găsesc grătare de oțel pe care este fixată o țesătură de sîrmă de oțel care servește drept catod *1*. Pe țesătură se găsește diafragma *2* din hîrtie de azbest care se etanșează cu baritină. Capacul cutiei este din grezie naturală sau bazalt artificial, fixat etanș cu un chit.

Anozii *3* sînt din grafit. Nivelul lichidului *4* se urmărește cu un plutitor montat în interior care reglează acest nivel. Un tub *5* de încălzire stabilește temperatura necesară.

Pentru mărirea capacității de producție este importantă celula verticală A. H. Hooker tip S (fig. 34). Celula constă din baia anodică *1*, jos,

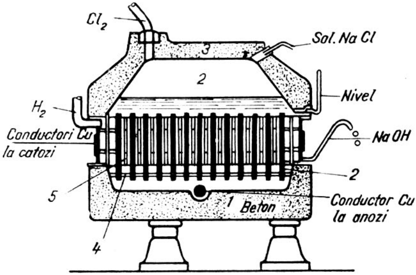


Fig. 34

partea catodică *2*, la mijloc, și capacul *3*. Baia de beton conține un strat de plumb topit *4* în care sînt împlîntați anozii de grafit, verticali. Prin stratul de plumb se face alimentarea anodului. Peste plumb se găsește un strat protector de ciment și de bitum. Pe acesta se așază un cadru de oțel cu teci pentru catozi *5* din tablă perforată de oțel, pe care se găsește diafragma din fibre de azbest. Se lucrează la 3,5—3,7 V cu 10 000 A.

Procedeul cu catozi de mercur. Datorită supratensiunii hidrogenului pe mercur și scăderii concentrației ionilor H_3O^+, potențialul hidrogenului devine mai negativ. Potențialul sodiului care se separă fără supratensiune devine mai pozitiv decît al hidrogenului din cauza formării de amalgam. Pentru acest motiv se separă în primul rînd ionii de sodiu la catod. Ținînd seama de reacția :

$$NaCl\ (sol) + 25Hg = NaHg_4 + 21Hg + 1/2\ Cl_2 \qquad \Delta H = 77{,}6\ \text{kcal}$$

Se poate calcula, ca mai sus, tensiunea de descompunere de 3,37 V. Din cauza supratensiunilor și a altor pierderi se consideră că în celulă este o tensiune totală de circa 4,04 V (F. Bellinger—1946). Dizolvarea clorului în apă face ca soluția să devină acidă. Cu toate acestea, pe mercur apare o peliculă alcalină care împiedică separarea hidrogenului. Pentru menținerea acestei pelicule se adaugă o soluție alcalină de sare. Impuritățile metalice din sare reduc supratensiunea hidrogenului, deci saramura trebuie purificată.

Soluții cu mai puțin de 1% Na în mercur sînt fluide. Amalgamul obținut poate fi trecut printr-o altă celulă electrolitică cu apă în care se poate obține hidroxid pur de orice concentrație și hidrogen. Acest procedeu înlătură prepararea diafragmelor și purificarea produșilor (NaOH).

Prima celulă cu mercur a fost aceea a lui H. J. Castner și C. Kellner (1892). Există celule cu catozi de mercur orizontali și verticali.

Celula de electroliză H. J. Castner—C. Kellner (fig. 35) constă din trei compartimente separate prin pereți interiori care nu ating fundul celulei. Saramura este descompusă în compartimentele exterioare între electrozi de grafit ca anozi și mercur drept catod. În compartimentul interior se găsește o soluție diluată de hidroxid sau apă. Mercurul acoperă fundul compartimentelor nepermițînd trecerea soluțiilor dintr-un compartiment în altul. În compartimentul de la mijloc care este descoperit, mercurul are rol de anod, catodul fiind format din grafit sau din bare de fier.

Cu un sistem mecanic, celula poate fi basculată într-o parte sau alta. În compartimentul interior, apa sau hidroxidul de sodiu descompune amalgamul de sodiu. Pentru ca mercurul să nu se oxideze aici, polul de fier sau de grafit se pune în scurtcircuit cu mercurul de pe fundul vasului. Celula produce hidroxid foarte pur, de concentrație 30—50%. Hidrogenul se descarcă atunci cînd concentrația saramurii este prea mică, temperatura prea înaltă, concentrația sodiului în amalgam prea mare sau există impurități în saramură care se depun pe mercur.

Celula tip E. Solvay (fig. 36) constă dintr-o cuvă prismatică, orizontală, de ciment, căptușită cu ebonită. Capacul de oțel cauciucat conține

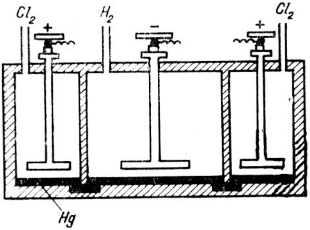


Fig. 35]

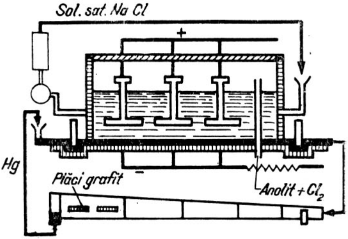


Fig. 36

niplurile plăcilor anodice. Mercurul trece cu viteza de 0,15—0,17 m/s peste un prag pe fundul cuvei și iese peste alt prag după ce a dizolvat circa 0,2% Na și trece în jgheaburi numite pile sau turnuri. În jgheaburi trece peste lamele de grafit în contracurent cu apa. Se formează o soluție de hidroxid de sodiu și se degajă hidrogen. Mercurul cu circa 0,05% Na revine în celula de electroliză. Un curent de saramură concentrată este

obligat să circule la suprafaţa mercurului cu un rotametru spre a împiedica difuziunea clorului format spre amalgamul de sodiu. Descompunerea amalgamului este accelerată formînd o pilă în scurtcircuit între amalgam şi plăci de fontă în formă de V (în celula E. Solvay) sau plăci de grafit. Hidrogenul obţinut pe această cale este foarte pur.

P r o c e d e u l c u c l o p o t. În aceste celule, spaţiul catodic se separă de cel anodic cu ajutorul unui clopot *1* (fig. 37) din materiale care nu conduc curentul electric. În celulă lichidele se separă pe bază de densitate, hidroxidul de sodiu se lasă la fund şi este împins afară de soluţia de clorură de sodiu, prin conducta *2*. Soluţia diluată de clorură de sodiu iese prin conducta *3*. Anodul *4* este de grafit şi este plasat orizontal, iar catodul *5* din tablă de fier înconjoară clopotul.

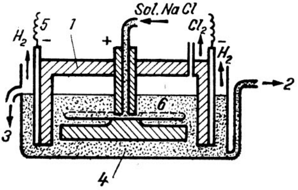


Fig. 37

Prin spaţiul dintre clopot şi pereţii celulei se degajă hidrogenul. Daca viteza de scurgere a lichidului de la anod spre catod este suficient de mare se evită difuziunea hidroxidului de sodiu spre catod. Soluţia curge prin catod şi este împrăştiată uniform de un tub *6* în formă de T, găurit la partea superioară. Procedeul acesta numit şi procedeu cu stratificare nu se mai utilizează astăzi.

Fabricarea clorului pune probleme tehnice importante. Astăzi se construiesc redresoare pentru obţinerea curentului continuu de circa 24 000 A şi 400 V.

Impurităţile principale din saramură sînt sulfatul de calciu şi sarurile de magneziu. Hidroxidul de calciu (II) şi de magneziu (II) se depun şi obturează diafragma. În cazul amalgamului, acesta se descompune şi hidroxidul de calciu (II) înfundă orificiile. Ionii sulfat dau loc la dezvoltarea oxigenului la anod, care determină consumul anozilor. Purificarea se face adăugînd carbonat de bariu, carbonat de sodiu şi hidroxid de sodiu. Se separă sulfat de bariu, carbonat de calciu şi hidroxid de magneziu. Clorul care se expediază trebuie lichefiat. Clorul produs în celule (98—99%) conţine hidrogen, dioxid de carbon, aer şi vapori de apă, precum şi suspensi de săruri. Amestecul de hidrogen şi clor cu peste 6% hidrogen este exploziv. Gazele inerte şi hidrogenul trebuie continuu îndepărtate în timpul lichefierii, sub formă de clor rezidual, ceea ce face ca o mică parte din clor să se poată obţine lichid. Clorul rezidual serveşte la prepararea acidului clorhidric şi a soluţiilor decolorante. O răcire pînă la —60. . . —65°C ridică gradul de lichefiere la 99—99,5%. În locul acţiunii concomitente a răcirii şi a unei presiuni nu prea mari, astăzi se foloseşte numai presiunea pînă la 12 atm. Sînt deci necesare compresoare speciale. În unele ţări, clorul se lichefiază

numai cu ajutorul frigului. Deosebit de util este frigenul sau freonul (difluor-diclor-metan) care nu este atacat de clor.

Fabricarea clorului prin electroliza acidului clorhidric. Deoarece din diferite procese rezultă acid clorhidric în cantități ce nu pot fi desfăcute pe piață s-a căutat să se recupereze clorul prin electroliză. Procedeul este economic. Procesele care au loc sînt simple. Se folosește ca electrod grafitul. Temperatura băii este de 70°C, iar concentrația acidului clorhidric 20%, deoarece la această concentație conductibilitatea este maximă.

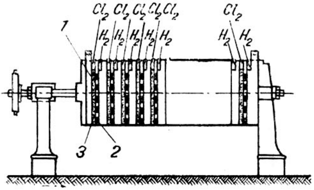


Fig. 38

Celulele constau din rame în care este fixată și chituită cîte o placă de grafit *1* (fig 38). Diafragma *2* este o foaie de pînză de policlorură de vinil clorurată. Plăcile se alimentează la capete. Cele intermediare funcționează drept conductoare bipolare (pozitive pe o parte și negative pe cealaltă). Între diafragme și plăci se găsesc bucăți de grafit *3* pentru a proteja placa de atacul clorului. Se lucrează la 2,3 — 2,5 V și 1 000 A/m².

Proprietăți fizice. La temperatura ordinară, clorul este un gaz de culoare galben-verzuie (*hloros* = verde) și miros sufocant. În stare lichidă este tot galben-verzui. La 0°C și 760 mm Hg un litru de clor cîntărește 3,214 g, deci este de circa 2,7 ori mai greu decît aerul. Densitatea sa este un indiciu că molecula este diatomică.

Gazul se lichefiază sub presiunea de o atmosferă, la temperatura de —34,6°C (la 0°C sub presiune de 3,66 atm, la 15°C sub presiune de 5,8 atm și la 20°C sub presiune de 6,57 atm). Datele din paranteză arată că tuburile de oțel care conțin clor au la temperatura obișnuită o presiune de 4—6 atm. Punctul de solidificare este — 102°C. Temperatura critică este 144°C, presiunea critică 76,1 atm și densitatea critică 0,57. Valorile constantei de echilibru pentru disocierea clorului: $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$ sînt date în tabelul 25 (K. V. Butkov — 1948.) Căldura de disociere determinată din spectrele de absorbție este $Q = -56{,}9$ kcal (O. Kahn — 1926). Determinări cu raze X arată că în stare solidă (—160°C) clorul formează o rețea moleculară cu distanța intramoleculară de 2,02 Å și cea mai mică distanță intermoleculară 3,34 Å (R. L. Collin — 1952). Cristalizează în sistemul ortorombic.

Tabelul 25. **Constanta de disociere a clorului**

T, °K	Constanta de disociere K
298,1	$1{,}17 \cdot 10^{-37}$
500	$1{,}97 \cdot 10^{-20}$
1000	$1{,}46 \cdot 10^{-7}$
2000	0.519
3000	87,6

Structura moleculei de clor a fost studiată de R. S. Mulliken (1955). Pare plauzibilă o legătură multiplă în locul celei simple. Pentru molecula în stare gazoasă, diametrul mediu determinat din măsurări cinetice este $\sigma = 3{,}602 \cdot 10^{-8}$ cm (D. A. Goldhammer—1914). Clorul prezintă şapte izotopi [^{33}Cl, ^{34}Cl, ^{35}Cl(75,4%), ^{36}Cl, ^{37}Cl(24,6%), ^{38}Cl].

El este un gaz puţin solubil în apă. Un volum de apă dizolvă circa 2,15 volume de clor la 20°C. Solubilitatea sa mică este atribuită lipsei de polaritate a moleculei respective. Trecînd un curent de clor prin apă răcită cu gheaţă s-a putut separa un hexahidrat $Cl_2 \cdot 6H_2O$ (cristale verzui-deschis) şi un octahidrat $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Compoziţia ultimului s-a stabilit calculînd căldura de disociere în clor gazos şi gheaţă şi în clor gazos şi apă (I. Harris — 1943). Deoarece clorul se dizolvă în apă, iar mercurul este atacat, el se culege pe o soluţie saturată de clorură de sodiu, în care este puţin solubil.

Clorul se poate lichefia în mod simplu cînd este vorba de cantităţi mici, trecîndu-l în formă de hidrat şi introducîndu-l într-un tub M. Faraday în V răsturnat şi închis la capete. În apă caldă clorul se degajă şi se lichefiază sub acţiunea propriei sale presiuni.

Solubilitatea clorului în apă, căldura de diluţie, densitatea, conductibilitatea electrică variază cu temperatura, ceea ce reflectă procese chimice şi faptul că legea lui V. Henry nu se aplică. În unele cloruri lichide (SO_2Cl_2, $VOCl_3$ etc.) şi în unii dizolvanţi organici (CCl_3H, CCl_4, CH_3COOH) solubilitatea este mai mare. Clorul lichid dizolvă o serie de cloruri (CCl_4, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_4$, $POCl_3$, $AsCl_3$, SCl_2). Clorul lichid nu este ionizant.

Clorul activ se poate prepara prin descărcări electrice sub presiune redusă sau pe cale fotochimică. Clorul activ pare a fi un clor atomic. Clorul se combină cu hidrogenul la întuneric, după ce a fost supus radiaţiilor unei lămpi cu vapori de mercur. Clorul activat transformă benzenul în hexaclorbenzen.

Proprietăţi chimice. Deşi mai puţin activ decît fluorul, totuşi clorul se combină direct cu cele mai multe elemente. Clorul se combină cu hidrogenul rezultînd acid clorhidric gazos. Reacţia este influenţată de lumină, de anumite radiaţii, de căldură :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad \Delta H = -44{,}061 \text{ kcal}$$

Faptul că procesul continuă după expunerea la lumină, indică o reacţie în lanţ. Reacţia începe pe pereţi în prezenţa urmelor de apă şi este inhibată de oxigen. Clorul nu se combină direct cu oxigenul. În condiţii speciale s-a observat formarea oxizilor: Cl_2O_6 şi Cl_2O. Cu ceilalţi halogeni clorul formează ClF, ClF_3, $ClBr$, $BrCl_2$, ClI, ICl_3. Cu sulful formează compuşii : S_2Cl_2, SCl_2 şi SCl_4. Acţiunea clorului asupra amoniacului stă la baza preparării hidrazinei (1953—1955). Cu fosforul formează tri şi pentaclorură :

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3 \qquad P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Arsenul şi antimoniul se comportă analog ($AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$). Cu amoniacul gazos are loc uneori o reacţie violentă, clorul aprinzîndu-se şi rezultînd o ceaţă de clorură de amoniu:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl; \qquad 6NH_3 + 6HCl = 6NH_4Cl$$

În prezenţa apei şi în exces de clor are loc reacţia următoare:

$$3Cl_2 + 4NH_3 = NCl_3 + 3NH_4Cl$$

Triclorura de azot se descompune parţial sau reacţionează cu amoniacul (W. A. Noyes — 1924):

$$NCl_3 + NH_3 = 3\,HCl + N_2$$

Acest acid clorhidric acţionează din nou asupra amoniacului rezultînd clorură de amoniu. Clorul reacţionează violent cu combinaţiile hidrogenate ale fosforului, arsenului, siliciului rezultînd clorurile respective şi acid clorhidric:

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl$$

$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl$$

$$AsH_3 + 3Cl_2 = AsCl_3 + 3HCl$$

$$SiH_4 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 4HCl$$

Cu carbonul nu se combină direct. Cu siliciul formează la roşu tetracorura de siliciu şi cu borul triclorura de bor.

Clorul reacţionează cu metalele cu o viteză ce depinde de natura metalului, de starea de diviziune, de temperatură şi puritate. Aluminiul arde în curent de clor la 350°C formînd clorură de aluminiu anhidră. Se pare că clorul gazos sau lichid perfect uscat nu reacţionează cu metalele fier, cupru, bronz la temperatură obişnuită, ceea ce face ca clorul lichid perfect uscat să poată fi păstrat în cilindri de oţel. Sodiul şi celelalte metale alcaline se aprind în prezenţa umidităţii în clor formîndu-se clorurile respective. Bismutul, cuprul şi fierul în stare de pulbere se aprind. De obicei se obţin Clorurile care corespund valenţelor superioare ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, $SnCl_4$),

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

În prezenţa umidităţii cuprul, argintul şi plumbul formează un strat de clorură nehigroscopică.

Clorul reacţionează cu apa (A. A. Jakowkin — 1899) astfel:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

adică este vorba de o adevărată reacție chimică. Din măsurări de conductibilitate se admite că în procesul hidrolizei intervine ionul HO^- :

$$Cl_2 + HO^- \rightleftharpoons HClO + Cl^-$$

Acidul hipocloros se descompune ușor în acid clorhidric și oxigen :

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

Acțiunea decolorantă și dezinfectantă a clorului și a tuturor substanțelor care dezvoltă clor se bazează pe descompunerea apei de clor. Clorul acționează asupra apei oxigenate degajînd oxigenul :

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$$

Clorul deplasează ceilalți halogeni mai puțin electronegativi din halogenurile lor :

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

Clorul reacționează cu oxizii transformîndu-i în cloruri sau oxicloruri :

$$MgO + Cl_2 \overset{>1000°C}{=\!=} MgCl_2 + 1/2O_2$$

$$2Fe_2O_3 + 6Cl_2 \overset{7-1000°C}{=\!=} 4FeCl_3 + 3O_2$$

$$2WO_3 + 2Cl_2 \overset{7-1000°C}{=\!=} 2WO_2Cl_2 + O_2$$

Cu oxidul galben de mercur formează clorura de mercur (II), iar cu oxidul roșu de mercur formează oxid de diclor :

$$2HgO + 2Cl_2 \rightleftharpoons 2HgCl_2 + O_2$$

$$HgO + 2Cl_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + Cl_2O$$

Oxizii de aluminiu, bor, siliciu, zirconiu, titan, staniu sînt atacați de clor la cald (500°C), numai în prezența de cărbune sau tetraclorură de carbon :

$$Al_2O_3 + 3C + 3\,Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

Clorul reacționează cu o soluție de hidroxizi alcalini formînd la rece un amestec de hipoclorit și cloruri, iar la cald sau în soluții concentrate, clorați :

$$Cl_2 + 2HO^- = Cl^- + ClO^- + H_2O$$

$$3Cl_2 + 6HO^- = 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$$

Clorul reacționează cu oxidul de carbon și cu dioxidul de sulf formînd fosgen și diclorură de sulfuril :

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Soluțiile apoase de clor au proprietățile acidului clorhidric, ale acidului hipocloros și oxigenului atomic, adică au un caracter oxidant. O soluție de dioxid de sulf este oxidată de clor la acid sulfuric:

$$2H_2O + Cl_2 + SO_2 = H_2SO_4 + 2HCl$$

La fel este oxidat acidul arsenos la acid arsenic:

$$Cl_2 + H_3AsO_3 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HCl$$

Prin acțiunea apei de clor asupra soluției unei sări de fier (II), aceasta este oxidată la sare de fier (III):

$$2FeCl_2 + 2HCl + 1/2\ O_2 = 2FeCl_3 + H_2O$$

Clorurile metalelor alcalino-pămîntoase se pot obține din sulfați prin clorurare în prezența cărbunelui:

$$2CaSO_4 + 6C + 3Cl_2 = 2CaCl_2 + S_2Cl_2 + 4CO + 2CO_2$$

Clorul poate fi oxidat de unele săruri:

$$3Cl_2 + 5AgNO_3 + 3H_2O = HClO_3 + 5AgCl + 5HNO_3$$

Clorul este în general înlocuit astăzi prin alți agenți de clorurare: CCl_4 (E. Demarçey — 1887), $COCl_2$ (Ed. Chauvenet — 1908), S_2Cl_2 (F. Bourion). Hidrocarburile saturate alifatice și cele nesaturate ard în clor formînd acid clorhidric și cărbune. Hidrocarburile saturate reacționează în prezența luminii cu clorul, acesta deplasînd hidrogenul, adică formînd produși de substituție. Sub acțiunea luminii difuze, volume egale de clor și etilenă reacționează formînd dicloretanul, adică are loc o reacție de adiție:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

O hîrtie îmbibată într-o soluție de terebentină, introdusă într-un cilindru cu clor se aprinde și arde cu fum negru:

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl$$

Proprietăți fiziologice. Clorul este primul gaz sufocant folosit ca atare în primul război mondial (1915). În primul moment francezii s-au apărat astupîndu-și gura și nasul cu un tampon de bumbac îmbibat cu uree și apoi cu o soluție de tiosulfat. Ambele substanțe distrug clorul:

$$Cl_2 + CO(NH_2)_2 \xrightarrow{3/2\ O_2} 2Cl^- + CO_2 + N_2 + 2H_2O$$

$$4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 5H_2O \longrightarrow 8Cl^- + 2SO_4^{2-} + 10\ H^+$$

O mască respiratoare cu cărbune activ granulat asigură o protecție perfectă. Se recomandă respirația vaporilor de amoniac, alcool, eter, anilină în cantități mici. Clorul atacă membrana plămînului care devine permeabilă

pentru apă, permițînd plasmei sanguine să treacă în alveolele plămînului astfel încît acesta nu-și mai poate îndeplini funcțiunea (edem pulmonar). Și alți derivați ai clorului au fost folosiți în primul război mondial : fosgenul, difosgenul, iperita și alții. Iritarea organelor respiratorii este urmată de tuse dureroasă. Moartea vine rapid, cînd în aer clorul depășește 0,6 %. Clorul atacă în general organismul animal și vegetal. El se combină cu hidrogenul producînd o oxidare profundă. Este deci un dezinfectant energic.

Întrebuințări. Clorul se folosește pentru sterilizarea apei de băut fiind un bactericid puternic. Apa de clor este mai activă decît apa de Javel deoarece potențialul de oxidare al acidului hipocloros este mai mare decît, al hipocloriților. Se folosește în industria celulozei și la fabricarea hîrtiei.

Clorul se folosește la rafinarea petrolului și a acizilor grași, în sinteza tetraclorurii de carbon și tetracloretanului, la dizolvanți pentru grăsimi, în industria lacurilor cu acetat de celuloză, la fabricarea acidului monocloracetic care este un punct de plecare în industria indigoului. Servește la clorurarea metanului, acetilenei, etilenei, alcoolului etilic, a propilenei, a benzenului, toluenului și naftalinei, în industria coloranților, a preparatelor farmaceutice (clorurarea benzenului și omologilor săi), dizolvanți pe bază de metan și acetilenă, industria materialelor plastice, fabricarea polistirenului (ce necesită $AlCl_3$), a policlorurii de vinil (necesită HCl), a oxidului de etilenă, pentru detergenți etc. În agricultură se folosesc insecto-fungicide pe bază de clor.

În chimia anorganică, clorul se utilizează la prepararea acidului clorhidric, a hipocloriților (soluții decolorante), a clorurii de var, a dioxidului de clor și a cloritului de sodiu (decoloranți), a cloraților, $AlCl_3$ anhidră, $FeCl_3$, $SiCl_4$, $COCl_2$, S_2Cl_2, PCl_3, PCl_5. Clorul servește la obținerea bromului din bromuri. Staniul este atacat la 150°C de clorul uscat, cu formare de tetraclorură de staniu, pe cînd fierul în aceste condiții este indiferent. Pe acest fenomen se bazează recuperarea staniului din resturile de tablă cositorită (cutii de conserve). În laborator clorul este folosit ca agent oxidant pentru dezagregarea minereurilor.

COMBINAȚIILE CLORULUI CU HIDROGENUL

Acidul clorhidric. Călugărul benedictin B a s i l i u s V a l e n t i n u s l-a preparat în a doua jumătate a secolului al XV-lea, calcinînd sarea cu sulfat de fier bivalent. El l-a numit „spiritul sării". J. R. G l a u b e r l-a obținut în secolul al XVII-lea din sare și acid sulfuric. J. P r i e s t l e y (1772) l-a studiat, iar J. L. G a y-L u s s a c și L. J. T h é n a r d (1811) determinîndu-i compoziția au arătat că „acidul muriatic" al lui A. L. L a v o i s i e r nu conține oxigen, ceea ce era în contradicție cu teoria acestuia.

Stare naturală. Acidul clorhidric se găsește în emanațiile vulcanice. Se găsește oclus în rocile vulcanice. Fumerolele cu temperatură de 100—

500°C sînt acide şi conţin dioxid de sulf, acid clorhidric şi dioxid de carbon. Prin acţiunea apei asupra clorurii de fier trivalent de exemplu se depune hematită şi se degajă acid clorhidric, conform reacţiei :

$$2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$$

Acidul clorhidric se găseşte de asemenea liber în concentraţie mică (0,3 %), în sucul gastric împreună cu pepsină şi fosfaţi acizi. El iniţiază procesul de digestie (în special al substanţelor albuminoide) care se continuă apoi în intestinul subţire. Sărurile acidului clorhidric sînt mult mai răspîndite.

Preparare. Cele două etape ale procedeului J. R. Glauber pot fi utilizate pentru producerea acidului clorhidric în laborator :

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

Dacă temperatura depăşeşte 500°C reacţia este totală. Se recomandă clorură de sodiu topită şi acid sulfuric concentrat. Se poate folosi un aparat Kipp în conexiune cu vase spălătoare de acid clorhidric şi acid sulfuric.

Se pot utiliza şi alte halogenuri alcaline sau alcalino-pămîntoase. Acidul clorhidric se poate forma prin hidroliza unor cloruri : (PCl_3, PCl_5, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 etc.) :

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl$$

sau prin acţiunea vaporilor de apă asupra unor cloruri metalice, prin reducerea unor cloruri de hidrogen (AgCl), prin acţiunea clorului asupra unor compuşi hidrogenaţi (H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_3, PH_3, AsH_3, BH_3), prin acţiunea unui amestec de clor şi vapori de apă asupra cărbunelui înroşit (R. Lorenz — 1895) :

$$C + H_2O + Cl_2 = 2HCl + CO$$

Acidul clorhidric apare ca produs secundar în procesul de clorurare a hidrocarburilor.

Procedee tehnice. Procedeul sintetic. Acidul clorhidric pur se obţine prin arderea clorului cu hidrogenul. Această reacţie are loc cu multă violenţă, fiind iniţiată de acţiunea luminii. Amestecurile de gaze prezintă pericol de explozie, ceea ce necesită precauţii speciale :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad \Delta H = -44{,}06 \text{ kcal}$$

În această reacţie apa are rol catalitic. Amestecul de hidrogen şi clor umed explodează la 250°C şi rămîne inert pînă la 450°C în stare uscată. Mecanismul reacţiei fotochimice în lanţ este următorul :

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl$$

$$H_2 + Cl = HCl + H$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl \text{ etc.}$$

Gazele necesare se obţin prin electroliza soluţiei de clorură de sodiu.

Unul dintre aparatele destinate acestei sinteze (P. P a s c a l) constă din arzătorul din cuarț *1*, la capătul căruia se formează o flacără de circa 20—25 cm, din refrigerentul *2* și din recipientele *3* de absorbție în apă distilată (fig. 39). Arzătoarele de clor și hidrogen constau din două tuburi de cuarț *1* concentrice. Cel interior este închis la capăt și perforat lateral (fig. 40). Întoarcerea flăcării este împiedicată de o sită *2* de sîrmă. Pentru

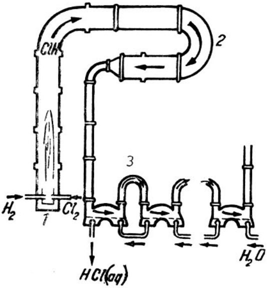


Fig. 39

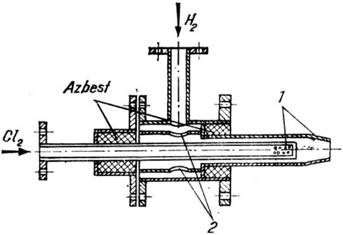


Fig. 40

a obține acid clorhidric liber de clor se menține un exces de 1—2% hidrogen. Camerele de reacție sînt tuburi de cuarț sau cuptoare ceramice verticale sau alte materiale ce rezistă la temperaturi pînă la 1000°C. Clorul și hidrogenul obținute la electroliză sînt trecute prin compresoare și suflante și introduse în cuptorul de combustie. Răcirea și condensarea se face în aparatură de grafit prin care circulă în sus acid clorhidric gazos, iar în jos se pompează soluție de acid clorhidric. Astfel acidul clorhidric gazos se răcește și se purifică de impurități. După turnurile de răcire există o instalație mai mică de absorbție. Turnurile de absorbție pot fi din granit umplute cu cocs udat cu apă, sau turile ceramice, vase de cuarț sau de faolit (material plastic din azbest cu rășină rezolică). Hidrogenul poate fi în exces de 4—8%. Un exces de 20% provoacă explozia. Temperatura flăcării de hidrogen în clor este de circa 2400°C. Acidul se transportă în vase de oțel cauciucate, în locul oalelor ceramice.

În locul hidrogenului electrolitic s-a folosit gazul de apă sau gazul de iluminat amestecat cu vapori de apă. În prezența cocsului are loc reacția :

$$2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$$

Această reacție are loc timp îndelungat fără aport de căldură cu condiția de a adăuga cocsul consumat. Aparatul funcționează ca un gazogen. Acidul clorhidric preparat în acest fel conține vapori de apă, oxid și dioxid de carbon. Acesta se trece într-un sistem de condensare. În instalațiile moderne

(A. H. M a u d e — 1944) camera de combustie este înconjurată de un corp cu acid clorhidric în contact cu gazele arse și pereții instalației de reacție. Temperatura acidului se menține cu 10°C sub punctul său de fierbere. Perfecționările instalației se referă la schimbul eficient de căldură și la scăderea temperaturii în camera de reacție. Se degajă căldură și la dizolvarea acidului gazos în apă. Dacă nu există sisteme speciale de răcire se poate obține acid clorhidric de concentrație 14,5%. Acidul clorhidric de concentrație 31,45% se poate obține anhidru, trecîndu-l printr-o coloană verticală de rectificare la 119°C. Pe la partea superioară curge H_2SO_4 98% care iese diluat, iar acidul clorhidric trece pe la partea superioară practic anhidru (R. C. C o l e — 1945).

Metoda J. Hargreaves-T. Robinson (1887). Prin acțiunea gazelor purificate care ies din cuptoarele de ars pirită, amestecate cu aer și vapori de apă, asupra clorurii de sodiu, se formează sulfat de sodiu și acid clorhidric :

$$2NaCl + SO_2 + 1/2\ O_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl \qquad \Delta H = -143{,}6\ \text{kcal}$$

Temperatura optimă este 550°C. Gazele preîncălzite trec prin cilindrii de fontă așezați în baterie și încălziți la exterior în care se găsește clorură de sodiu brichetată, în contracurent cu vaporii de apă. Operația durează circa două săptămîni. Gazele ce intră în cilindrii de fontă conțin circa 8% SO_2, cele care ies 10 — 15% HCl. Acidul clorhidric obținut fiind impurificat cu azot și aer se condensează greu.

Acidul clorhidric format în sobele cu muflă, mecanice sau în bateria J. Hargreaves trece prin țevi de șamotă în turnul de răcire (unde se condensează vaporii de apă, acid sulfuric antrenat, impuritățile solubile în apă și se spală gazele), în filtrele de gaz (care rețin triclorura de arsen, selenul, pulberea de clorură de sodiu și alte suspensii), în vasele de condensare (turile construite din bazalt artificial) prin care circulă în contracurent apă sau acid clorhidric diluat. Gazele diluate trec într-un turn de absorbție umplut cu cocs și bucăți de bazalt artificial.

S-a încercat prepararea acidului clorhidric din cloruri alcaline și vapori de apă, din clorură de amoniu, diclorură de calciu, de magneziu, din clor și o soluție de dioxid de sulf, din clor și gaz de apă, hidrocarburi și apă etc.

Impuritățile principale din acidul clorhidric brut depind de metoda de obținere. Acestea sînt : acidul sulfuric, dioxidul de sulf, arsenul, clorul, clorura de fier(III) selenul, dintre care cele mai supărătoare sînt arsenul și acidul sulfuric. Culoarea galbenă a acidului clorhidric brut se datorește clorurii de fier (III). Acidul sulfuric se poate îndepărta cu diclorură de bariu sau de stronțiu, iar arsenul se degajă prin evaporare într-un turn la 55°C ca triclorură de arsen. Acidul clorhidric poate fi uscat pe diclorură de calciu sau pe acid sulfuric. Se poate culege pe cuva cu mercur. Acidul clorhidric este greu de transportat și stocat deoarece atacă metalele și materialele plastice și se dizolvă în apă cu mare degajare de căldură. Acidul clorhidric se livrează ca soluție de 22° Bé (d=1,18)

adică 35% sau circa 10 N. Se poate lichefia ușor, însă rar se transportă și se stochează lichid.

Proprietăți fizice. Acidul clorhidric este un gaz incolor cu miros puternic, iritant. Densitatea sa relativă (aer = 1) este 1,12601 și greutatea unui litru este 1,6394 g, ambele la 0°C. Gazul fumegă la aer formînd picături hidratate de acid clorhidric. Răcit la 10°C și sub o presiune de 40 atm se condensează sub forma unui lichid incolor Punctul său de fierbere este —83,7°C, iar punctul de topire —112°C.

În stare solidă, acidul clorhidric se prezintă ca o masă albă cristalină. Cristalizează într-o rețea cubică moleculară. Temperatura critică și presiunea critică sînt 51,45 °C și respectiv 81,6 atm. În stare lichidă nu conduce curentul electric.

În condiții standard de temperatură și presiune, un volum de apă dizolvă 503 volume de acid clorhidric gazos. Este vorba de o solubilitate anormală. Solubilizarea este însoțită de o mare degajare de căldură (17,32 kcal/moleculă-g de acid clorhidric dizolvat în 100 molecule-g apă). Deci nu este vorba de o simplă dizolvare fizică, ci sigur de o ionizare și aproape sigur de o reacție cu apa:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + [H_3O]^+$$

În stare lichidă sau gazoasă este un compus homeopolar. Lichidul are o conductibilitate aproape nulă, iar gazul se dizolvă în dizolvanți organici. Dimpotrivă, în soluție apoasă este vorba de un electrolit puternic, total ionizat la orice concentrație. O soluție saturată la 15°C are densitatea 1,231 și conține 43,4% HCl.

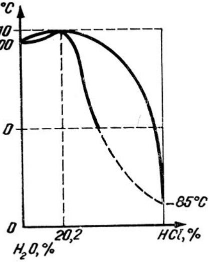


Fig. 41

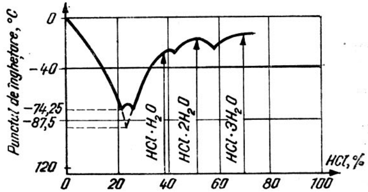


Fig. 42

Acidul clorhidric formează un azeotrop care conține 20,24% HCl și distilă la 110 °C. Curba inferioară din fig. 41 indică punctele de fierbere ale amestecurilor, iar cea superioară compoziția vaporilor. Multă vreme acest amestec a fost considerat ca un compus definit (cu formula aproximativă $HCl \cdot 10H_2O$).

Compoziţia sa variază însă cu presiunea (H. Roscoe—1859), spre deosebire de compoziţia combinaţiilor chimice.

Analiza termică a soluţiilor apoase de acid clorhidric relevă existenţa mai multor eutectice, ceea ce indică existenţa unor hidraţi. Acidul clorhidric formează cu apa trei hidraţi (fig. 42). Compoziţia lor este: $HCl \cdot H_2O$ cu punct de fierbere —15,35°C, $HCl \cdot 2H_2O$ cu punct de fierbere — 17,7°C şi $HCl \cdot 3H_2O$ cu punct de fierbere — 24,4°C. Recent s-au obţinut indicaţii asupra existenţei unui hexahidrat (G. Vuillard—1957).

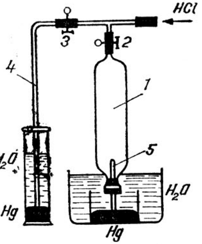


Fig. 43

Fiind unul dintre acizii cei mai puternici, acidul clorhidric este complet disociat în soluţie apoasă şi bun conducător de electricitate. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei cu 20% HCl este $\chi_{18°C} = 0{,}7615\ \Omega^{-1}$. Conductibilitatea specifică creşte cu conţinutul de acid, atingînd un maxim pentru o anumită concentraţie. Acidul clorhidric se mai dizolvă în alcool, eter, benzen etc. Acidul clorhidric gazos ca şi alte gaze solubile în apă se pot colecta cu aparatul Rubenstorff (fig. 43). Acidul clorhidric gazos se culege în balonul *1*, după ce închizînd clema *2* şi deschizînd-o pe *3* se îndepărtează aerul din tubul *4* (ceea ce se observă prin faptul că bulele de gaz care trec prin mercur sînt complet absorbite în apă) şi închizînd clema *3* se deschide clema *2* şi se îndepărtează aerul din balonul *1*. Balonul este plin cu acid clorhidric gazos, cînd bulele de gaz ce trec prin mercur sînt complet absorbite în apă.

Închizînd clema *2*, detaşînd balonul *1* de la instalaţie şi introducîndu-l cu tubul *5* într-un vas cu apă, aceasta ţîşneşte în balon (fîntîna ţîşnitoare). Prin combinarea acidului clorhidric care curge prin tubul efilat cu apa se produce în balon o scădere a presiunii care antrenează apa în balon sub forma unei fîntîni ţîşnitoare.

Tăria legăturii H—Cl este destul de mare, aşa cum rezultă din procentul scăzut al disocierii termice. Gradul de disociere nu se poate aprecia din măsurări de densitate, deoarece prin disociere nu variază numărul de molecule. Gradul de disociere în clor şi hidrogen la 1 700 °C este 0,4%, iar la 2 500 °C este 1,3%. Legătura este puternic covalentă cum rezultă şi din lipsa de conductibilitate a acidului clorhidric gazos. Densitatea de vapori nu prezintă valori anormale chiar în apropierea punctului de evaporare, ceea ce arată că acidul clorhidric nu este asociat. Dizolvarea triclorurii şi pentaclorurii de fosfor şi a pentabromurii de fosfor ca şi dizolvarea unor substanţe organice, eter, cetone, acizi, nitrili, amine, cianuri metalice etc. în acid clorhidric lichid duce la creşterea conductibilităţii. În cazul dizolvării unor cloruri

metalice în acid clorhidric s-a pus în evidență formarea unor ioni complecși: $[AgCl_4]^{3-}$.

Proprietăți chimice. Acidul clorhidric în stare lichidă are o activitate chimică slabă. Majoritatea metalelor se acoperă cu o pătură protectoare de clorură fără a se degaja hidrogen. Alte metale nu sînt atacate (Hg, Pt, Ag). Sărurile sînt în general insolubile cu excepția carbonaților care se transformă în cloruri.

Acidul clorhidric gazos reacționează cu oxigenul astfel:

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -27{,}63 \text{ kcal}$$

Conversia acidului clorhidric în clor cu ajutorul oxigenului a cîștigat importanță o dată cu supraproducția de acid clorhidric, produs secundar de la clorurările organice (D. Kenneth și C. Rub —1946). Această reacție se realizează la 250 °C (în loc de 500 °C în procedeul H. Deacon) cu catalizatori ca: Al_2O_3, Cr_2O_3 sau $UO_2(NO_3)_2$—$Th(NO_3)_4$. S-a folosit chiar clorura de cupru (Patent U. S. A. 2 644 846—1953).

Metalele sînt transformate, în general, de acidul clorhidric gazos în cloruri cu degajare de hidrogen (I. Besson—1950) la anumite temperaturi. Astfel, potasiul se aprinde spontan la temperatura obișnuită. Acidul clorhidric gazos atacă cuprul, argintul și bismutul, care nu sînt atacate de soluțiile sale apoase decît în aer și în prezența oxidanților. Fierul, nichelul și aluminiul sînt atacate la 300 °C, iar mercurul la 550 °C:

$$2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2$$

Metalele mai puțin electropozitive decît hidrogenul nu sînt atacate decît în prezența oxigenului. Aurul și platina nu sînt atacate nici la temperatură înaltă.

Acidul clorhidric are și proprietăți reducătoare. Dioxizii de plumb și mangan degajă clor (K. W. Scheele — 1774) din acidul clorhidric

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Sub acțiunea acidului clorhidric oxizii se transformă în cloruri sau oxicloruri, hidrurile în cloruri. Acidul clorhidric gazos reacționează cu azotații, hipocloriții și clorații cu degajare de clor și cu azotații, percloratii și sulfații cu formare de cloruri. Se cunosc, de asemenea, o serie de compuși de adiție ca: $NO \cdot HCl$, NH_4Cl, $2HCN \cdot HCl$, $SeO_2 \cdot 4HCl$, $SeO_2 \cdot 2HCl$, $Cl_2 \cdot 2HCl$.

Soluțiile de acid clorhidric, deși foarte stabile, sînt descompuse de lumină în prezența catalizatorilor (Mn^{2+}, Fe^{2+}, apă oxigenată). Acidul azotic oxidează acidul clorhidric conform echilibrului:

$$2HCl + HNO_3 \rightleftarrows HNO_2 + Cl_2 + H_2O$$

iar fluorul la 150 °C eliberează total și imediat clorul:

$$F_2 + 2HCl = 2HF + Cl_2$$

Acidul clorhidric în soluție apoasă atacă energic, la rece, metalele care sînt mai electropozitive decît hidrogenul (alcaline, alcalino-pămîntoase, magneziu, zinc, aluminiu, fier) :

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Acidul clorhidric atacă aluminiul cu o viteză care depinde de viteza de dizolvare a stratului protector de $Al(OH)_3$. Celelalte metale sînt atacate la rece numai în prezența oxigenului :

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Atacul este determinat de forța electromotoare sau potențialul de electrod al metalului și hidrogenului.

S-a măsurat viteza de atac a unor metale (Owe Berg — 1954). Tantalul nu este atacat, motiv pentru care el poate forma o cămașă protectoare în turnurile moderne de absorbție a acidului clorhidric în apă. Oxizii sînt atacați cu formare de cloruri, iar pe oxizii, ca și permanganații, cromații, persulfații, clorații degajă clor.

Acidul clorhidric în soluție apoasă este puternic ionizat. Măsurarea conductibilității electrice, a indicelui de refracție, a temperaturii de înghețare a unor amestecuri de acid clorhidric și hidroxid de potasiu echimoleculare în proporții variabile și cu același volum total arată un minim pentru raportul HCl : KOH = 1 :1.

Căldura de neutralizare la diluție infinită a reacției :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad \Delta H = -\ 13{,}320\ \text{kcal/mol}$$

indică un acid monobazic tare.

Clorurile, sărurile acidului clorhidric, se obțin prin acțiunea acidului asupra metalului, bazei, oxidului, carbonatului sau sulfurii. Se obține astfel clorura cu valența inferioară. Prin acțiunea clorului asupra metalului se obține o clorură anhidră în starea superioară de valență. Clorurarea se poate face cu clor și carbon asupra unui oxid, cu fosgen asupra unui oxid sau sulfuri, cu monoclorură de sulf și clor asupra oxizilor, cu tetraclorură de carbon asupra oxizilor. Agenți clorurанți mai sînt : diclorura de tionil $SOCl_2$, monoclorura de iod ICl etc. Clorurile se mai pot obține prin disociere, dismutație, reducere, deplasare și clorurarea clorurilor inferioare :

$$VCl_4 = VCl_3 + 1/2Cl_2$$

$$2TiCl_3 = TiCl_2 + TiCl_4$$

$$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$$

$$3Hg_2Cl_2 + 2Bi = 2BiCl_3 + 6Hg$$

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

Clorurile cele mai exoterme sînt cele al toriului, bariului și stronțului. Căldura de formare împărțită la numărul atomilor de clor din moleculă este mai mică decît pentru fluoruri și scade în ordinea Cs, Rb, K, Na, Li.

Clorurile alcaline și alcalino-pămîntoase formează rețele ionice. Cele ale metalelor grele au o rețea moleculară. Clorurile metalice se topesc, în general, la temperaturi mai joase decît metalul, fără descompunere. Clorurile metalelor nobile se disociază reversibil. Sînt insolubile clorurile de Cu(I), Hg(I), Ag(I), Au(I), Tl(I), Pb(II). În general, clorurile sînt electroliți puternici cu excepția $BeCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$. Conductibilitatea în stare solidă crește cu temperatura, este ionică, prin anion în diclorură de plumb și prin cation în NaCl, KCl, CuCl (J. Frers —1927) restul ionului rămînînd imobil. Clorura de cupru (I) prezintă o conductibilitate mixtă, ionică și electronică. Multe cloruri sînt reduse de hidrogen și de oxidul de carbon ($PbCl_2$, AgCl, $CuCl_2$). Clorurile nemetalelor hidrolizează :

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + 3HCl$$

Ele sînt descompuse cantitativ de un element mai electronegativ :

$$2MCl + F_2 = 2MF + Cl_2$$

Se cunosc un mare număr de hidrați ai unor cloruri care au fixat acid clorhidric : $PtCl_4 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$, $HgCl_2 \cdot 2HCl \cdot 7H_2O$ etc. sau săruri complexe : $KCl \cdot AuCl_3$, $2KCl \cdot PtCl_4$, care se formulează ca săruri K $[AuCl_4]$ $K_2[PtCl_6]$ ale acizilor H $[AuCl_4]$ și H_2 $[PtCl_6]$. Se cunosc și cloruri complexe în care clorul se găsește alături de alți liganzi în sfera întîi de coordinație ca în diclorura monocloro-pentamino-cobalt (III) (H. Jorgensen — 1878) :$CoCl_3 \cdot 5NH_3$ sau Cl_2 $[Co\ (NH_3)_5Cl]$.

Se cunoaște un număr de clorohidruri. Cele de calciu, stronțiu și bariu au fost descoperite în anul 1956. Diagrama termică de cristalizare a reacției :

$$CaCl_2 + H_2Ca = 2CaHCl$$

arată două eutectice între care există un maxim corespunzător combinației CaHCl (fig. 44). Se cunosc de asemenea cloruri bazice : PbClOH, $Pb_2Cl(OH)_3$ etc. Ionul de clor catalizează descompunerea apei oxigenate după mecanismul :

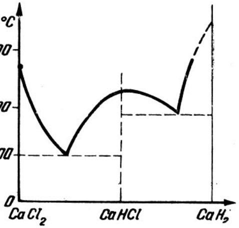


Fig. 44

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Cl^- = 2H_2O + Cl_2$$

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^- + O_2.$$

De asemenea, ionul de clor catalizează reacția :

$$H_3AsO_3 + 2HNO_2 = H_3AsO_4 + 2NO + H_2O$$

Ionul de clor poate fi pus în evidență prin formarea clorurii de argint insolubilă în acid azotic, solubilă în amoniac, tiosulfat și cianură de potasiu. Clorul se dozează volumetric cu sulfocianură de potasiu (J. Volhard

1874). Prin distilarea unei cloruri solide cu cromat de potasiu în acid sulfuric se formează clorura de cromil, un lichid roşu închis:

$$K_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Proprietăţi fiziologice. Acidul clorhidric din sucul gastric transformă pepsina, o enzimă care contribuie la digestie în formă activă. Acidul clorhidric mai distruge bacteriile de putrefacţie şi cele patogene care pătrund în stomac. Acidul clorhidric gazos are acţiune corosivă asupra căilor respiratorii, mai slabă decît clorul.

Întrebuinţări. Acidul clorhidric se găseşte în comerţ diluat (12,2%) şi concentrat, numit acid clorhidric fumans (38%, $d_{15°C} = 1,19$). Altă dată servea la prepararea clorului şi a derivaţilor săi. Astăzi serveşte la obţinerea clorurii de amoniu, de zinc (II), la extragerea fosfaţilor din oase, la purificarea negrului de fum, în diferite industrii organice. Prin adiţie la acetilenă se prepară clorura de vinil.

COMBINAŢIILE OXIGENATE ALE CLORULUI

Poziţia clorului în sistemul periodic îi permite să-şi manifeste şapte stări de oxidare şi se pare că el este singurul halogen la care s-a constatat acest lucru direct sau indirect. Ar fi deci posibilă existenţa oxizilor: Cl_2O, ClO, Cl_2O_3, ClO_2, Cl_2O_5, ClO_3 şi Cl_2O_7. Clorul avînd un număr impar de electroni, formelor ,,pare'' cărora le corespund doi atomi de clor (Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7) le corespund trepte de oxidare impare. Combinaţiile impare sînt radicali liberi $\cdot ClO$, $\cdot ClO_2$, ClO_3.

La acestea se adaugă molecula ClO_4 care este un peroxid ClO_2O_2. Există radicalii $\cdot ClO_2$ şi $\cdot ClO_3$ paramagnetici. Grupele de atomi ce constituie aceşti radicali pot fi stabilizate şi transformate în compuşi diamagnetici prin captarea unui electron. Se formează astfel ioni $(ClO_n)^-$ cu o stare de valenţă mai mică cu o unitate.

Dintre oxizii clorului sînt cunoscuţi mai bine Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 şi Cl_2O_7. Oxizii clorului sînt consideraţi nişte combinaţii nepolare (tabelul 26).

Tabelul 26. **Proprietăţile fizice ale oxizilor clorului**

Proprietatea	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Masa moleculară	87	67,5	167	183
Punctul de topire, °C	−116	− 59	3,5	− 91,5
Punctul de fierbere, °C	2	110	203 (calc)	80
Densitatea		1,64	2,02 (3,5°C)	1,86
Căldura latentă de vaporizare, kcal/mol	6,20	6,52	9,5	23,7

Între oxizii clorului și cei ai azotului există o asemănare deoarece electronegativitatea acestor elemente este aceeași (3,0). Această electronegativitate este cauza instabilității oxizilor azotului și clorului, dat fiind faptul că și oxigenul are aproximativ aceeași electronegativitate. În sprijinul acestei explicații este și faptul că oxizii iodului, cel mai puțin electronegativ halogen, sînt singurii exotermi, iar oxiacizii săi sînt foarte exotermi în raport cu ceilalți oxiacizi (tabelul 27). Din această cauză, oxizii clorului nu se prepară direct ci prin reacții cuplate, cu absorbție de căldură și sînt mai mult sau mai puțin explozivi.

Tabelul 27. **Căldurile de formare ale unor oxizi și oxiacizi ai halogenilor, în kcal/mol**

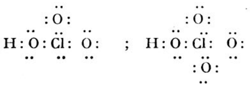
Oxizii	Q	Oxiacizii	Cl	Br	I
F_2O	− 5,5	HXO	29,78	25,2	38
Cl_2O	−18,25	HXO_2	13,8	—	—
ClO_2	−23,5	HXO_3	20,8	11,3	54,6
I_2O_5	4,26	HXO_4	39,6	—	185,0

Teoria electronică a valenței nu a elucidat complet constituția oxizilor, pe cînd cea a oxiacizilor este mai simplă. Halogenii avînd un singur electron impar se leagă de un singur hidroxil printr-o legătură covalentă și de 0—3 oxigeni, prin legături covalente coordinative.

Clorul formează cea mai completă serie de oxiacizi (tabelul 28). El formează acid hipocloros HClO, cloros $HClO_2$, cloric $HClO_3$ și percloric $HClO_4$. Distribuția electronilor de valență în teoria electronică a valenței (cu respectarea octetului clorului) poate fi schematizată astfel:

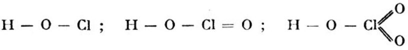


Acid hipocloros **Acid cloros**

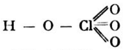


Acid cloric **Acid percloric**

Aceste formule sînt presupuse din studiul röntgenografic al sărurilor acestor acizi. În teoria clasică a valenței acești acizi se formulează astfel:



Acid hipocloros **Acid cloros** **Acid cloric**



Acid percloric

Tabelul 28. **Compușii oxigenați ai clorului**

Gradul de oxidare	Oxizi	Acizi	Săruri	Formula dezvoltată
+1	Cl_2O ⟶ diclorooxid de clor (anhidridă hipocloroasă)	HClO ⟶ acid monooxocloric (I) sau acid hipocloros	Clorați(I) hipocloriți NaClO	Cl—OH
+2	ClO radicalul clorozil necunoscut			
+3		$HClO_2$ ⟶ acid dioxocloric (III) acid cloros	Clorați (III) cloriți $NaClO_2$	O←Cl—OH
+4	ClO_2 dioxid de clor necunoscut			
+5		$HClO_3$ ⟶ acid trioxocloric (V) acid cloric	Clorați (V) $NaClO_3$	$(O\leftarrow)_2$Cl—OH
+6	$Cl_2O_6 = 2ClO_3$ trioxid de clor			
+7	Cl_2O_7 dicloro-heptoxid de clor (anhidridă perclorică); ClO_4? radical	$HClO_4$ ⟶ acid tetraoxocloric (VII) acid percloric	Clorați (VI) perclorați $NaClO_4$	$(O\leftarrow)_3$Cl—OH

Aceste formule sugerează un caracter de dublă legătură ceea ce s-a observat într-adevăr și totodată neechivalența legăturilor clor-oxigen, ceea ce nu s-a putut determina. Un compromis între cele două puncte de vedere îl oferă teoria rezonanței (L. Pauling).

Stabilitatea acizilor hipocloros, hipobromos și hipoiodos scade de la clor la iod. Marea stabilitate a oxiacizilor superiori se poate explica prin formarea unor legături multiple. Formarea unor legături coordinative nu pare a fi caracteristică pentru halogeni (G. M. Phillips —1945). Stabilitatea unor oxiacizi de același tip reflectată de căldurile de formare nu variază regulat.

Structura ionilor clorat și bromat sînt în formă de piramidă, cu halogenul în vîrf și cu un dublet în al patrulea vîrf al tetraedrului. Volumul atomic al iodului contribuie la tendința sa de a coordina șase atomi de oxigen. Structura ionilor BrO_3^- și ClO_3^- este diferită de a ionului IO_3^-. Inexistența acidului perbromic și diferența între IO_4^- și IO_6^{5-} se explică prin contribuția orbitalilor atomici 4 *f* în periodați. Formarea unui ion octaedric IO_6^{5-} implică o hibridizare d^2sp^3 sau d^2sf^3. Din considerații energetice, orbitalii *f* ai bromului nu contribuie la formarea ionului BrO_3^- (Z. Z. Hugus —1952). Toți perclorații conțin ionul ClO_4^- tetraedric.

Stabilitatea sărurilor acizilor clorului crește de la hipocloriți la perclorați. Întrucît toți acești acizi sînt instabili înseamnă că au acțiune oxidantă. Puterea oxidantă este maximă la acidul hipocloros, adică la cel mai instabil acid al clorului.

Monoxidul de diclor. Monoxidul de diclor a fost descoperit de A. J. Balard (1843) prin deshidratarea unei soluții de acid hipocloros cu azotat de calciu sau pentaoxid de difosfor.

Monoxidul de diclor se prepară (J. L. Gay Lussac — 1842 și J. Pelouze — 1843) trecînd un curent slab de clor peste un amestec de oxid galben de mercur și nisip la 9—10 °C:

$$2HgO + 2Cl_2 = HgO \cdot HgCl_2 + Cl_2O$$

Oxidul galben de mercur trebuie precipitat și uscat înainte de a fi folosit (C. H. Secoy, G. C. Cady — 1940). Oxidul de diclor se condensează într-un vas în formă de U introdus într-un amestec răcitor (fig. 45). Gazul care se degajă este galben-brun. La prepararea sa trebuie să se evite contactul cu substanțe organice. Prin răcire se obține un lichid roșu-brun care fierbe la +2°C.

Monoxidul de diclor fiind o substanță endotermă este puternic exploziv:

$$Cl_2 + 1/2\ O_2 = Cl_2O \quad \Delta H = -\ 17{,}929\ \text{kcal}\ (20°C)$$

Un volum de apă dizolvă peste 200 volume de Cl_2O. Soluția galben-aurie conține acid hipocloros:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2HClO$$

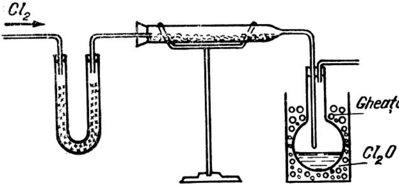


Fig. 45

Deci monoxidul de clor este anhidrida acidului hipocloros. Poate fi extras dintr-o soluție de către tetraclorura de carbon. Prin difracție de raze X, L. Pauling și L. C. Brockay (1936) au arătat că molecula acestui oxid are structură unghiulară, așa cum derivă din principiul dirijării valențelor. Unghiul Cl—O—Cl este egal cu 110,8 ± 1° și distanța Cl—O este egală cu 1,70 ±0,20 Å (J. D. Dunitz, K. Hedberg —1950). Se descompune termic în elementele componente. La o concentrație de peste 23,5% vol. Cl_2O (1 atm și 23°C) începe să explodeze.

Monoxidul de diclor reacţionează violent cu corpurile oxidabile organice şi anorganice. Se aprinde în prezenţa sulfului, selenului, fosforului, arsenului, antimoniului şi carbonului. Explodează în amestec cu hidrogenul, amoniacul, hidrogenul sulfurat şi oxidul de azot. Transformă oxidul de carbon în fosgen, dioxidul de sulf în trioxid de sulf. Cu disulfura de carbon reacţionează cu explozie:

$$CS_2 + 3Cl_2O = 2SOCl_2 + COCl_2$$

Metalele sînt transformate în cloruri, oxicloruri şi oxizi. Se poate păstra prin răcire cu aer lichid. Reacţionează cu pentaoxidul de diazot la $-50\,°C$ conform reacţiei:

$$Cl_2O + N_2O_5 = 2ClNO_3$$

Atacă ochii şi organele respiratorii. Are un miros neplăcut.

Acidul hipocloros HClO. În urma descoperirii oxidului de diclor, A. J. Balard (1834) a preparat soluţii de acid hipocloros prin dizolvarea acestuia în apă şi a considerat hipocloriţii ca sărurile acestui acid. Acidul hipocloros nu este cunoscut decît în soluţie.

Preparare. Acidul hipocloros poate fi obţinut prin reacţia anhidridei sale cu apa:

$$H_2O + Cl_2O \rightleftarrows 2HClO$$

Reversibilitatea reacţiei este indicată de mirosul puternic al oxidului deasupra soluţiei. Prin distilarea sau încălzirea soluţiei, oxidul se degajă. O altă metodă se bazează pe „hidroliza" moleculei de clor:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HOCl$$

Scoţînd din sistem ionii de clor prin formarea unei cloruri sau oxicloruri insolubile cu $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, Ag_2O, Ag_2CO_3, $CuCO_3$, echilibrul se deplasează spre dreapta:

$$Ag_2O + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + 2AgCl$$

Cu oxidul de mercur (II) se formează o oxiclorură:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = HgCl_2 \cdot HgO + 2HClO$$

Trecînd un curent de clor printr-o suspensie de carbonat de calciu sau carbonat acid de sodiu are loc reacţia:

$$2Cl_2 + H_2O + CaCO_3 = CaCl_2 + 2HClO + CO_2$$

Se poate obţine o soluţie de acid hipocloros tratînd o soluţie de hipoclorit de calciu cu cantitatea necesară de acid azotic 5%:

$$Ca(ClO)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HClO$$

Pentru descompunerea hipocloriţilor au fost folosiţi acizii carbonic şi boric. În prezenţa acidului sulfuric are lor reacţia:

$$2ClO^- + 2Cl^- + 4H^+ = 2H_2O + 2Cl_2$$

O soluţie de acid hipocloros se obţine prin hidroliza triclorurii de azot şi a clorurii de pirosulfuril:

$$NCl_3 + 3H_2O = 3HClO + NH_3$$

$$S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2HClO + 2SO_2$$

Se poate obţine acid hipocloros trecînd clor amestecat cu un gaz inert printr-un turn prin care curge o soluţie de hipoclorit alcalin sau alcalino-pămîntos (C. Carter, E. R. B. Jackson —1946):

$$ClO^- + Cl_2 + H_2O = Cl^- + 2HClO$$

Acidul hipocloros se poate prepara comod agitînd (un sfert de oră) un amestec de hidrat de clor cu oxid de mercur precipitat, distilat la 0°C şi presiune redusă pînă la reducerea volumului cu 2/3 şi condensînd vaporii de apă într-o capcană la —20°C. Se obţine o soluţie de HClO 25% care se conservă la —10 °C.

Proprietăţi fizice. Soluţia de acid hipocloros are o culoare galbenă-aurie pală. Constanta de disociere a acidului este $K = 1,04 \cdot 10^{-6}$ la 30°C (J. Hoye —1943). Constanta de echilibru pentru o disociere de tipul:

$$HClO \rightleftarrows Cl^+ + HO^-$$

este prea mică pentru a fi măsurată. Dimpotrivă, în soluţie există echilibrul:

$$2HClO \rightleftarrows Cl_2O + H_2O \qquad K = 9,60 \cdot 10^{-4} \text{ la } 0°C$$

Acidul hipocloros este un compus endoterm. Căldura sa de formare este $\Delta H = 25,8 \pm 0,2$ kcal (J. Weiss — 1947). Se disproporţionează prin încălzire şi în prezenţă de lumină ultravioletă, negru de platină, dioxid de mangan, săruri de cobalt (II), nichel (II), cupru (II) şi fier (II) în acid clorhidric şi acid cloric:

$$2HClO = 2H^+ + 2Cl^- + O_2$$

$$H^+ + Cl^- + HClO = H_2O + Cl_2$$

$$HClO + 2O = H^+ + ClO_3^-$$

S-au făcut o serie de studii cinetice referitoare la descompunerea acidului hipocloros (M. W. Lister — 1952). Solubilitatea sa este de cinci ori mai mare decît a clorului. În sistemul $Cl_2O—H_2O$ s-au pus în evidenţă fazele solide $Cl_2O \cdot 5H_2O$ şi $HClO \cdot 2H_2O$ (C. H. Secoy şi G. H. Cady —1950).

Proprietăţi chimice. Acidul hipocloros este un agent puternic oxidant ca şi sărurile sale şi totodată decolorant din cauza descompunerii

sale cu punerea, probabil, în libertate a oxigenului atomic:

$$HClO = HCl + O$$

Iodul și bromul sînt oxidați de acidul hipocloros în soluție apoasă la iodați și bromați:

$$I_2 + 5HClO + H_2O = 2IO_3^- + 7H^+ + 5Cl^-$$

Apa oxigenată distruge complet acidul hipocloros (F. Foerster și F. Jorre —1900):

$$HClO + H_2O_2 = O_2 + HCl + H_2O$$

Acidul hipocloros oxidează acidul clorhidric la clor:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$

Acidul hipocloros oxidează sulful la acid sulfuric, sulfurile la sulfați (PbS neagră la $PbSO_4$ alb), acidul arsenos la acid arsenic, arseniții la arsenați, hidrogenul sulfurat și acidul sulfuros la acid sulfuric:

$$As_2O_3 + 2HClO = As_2O_5 + 2HCl$$

Aproape toate metalele, chiar mercurul și aurul sînt oxidate la temperatură obișnuită și transformate în cloruri ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$,$CuCl_2$, AgCl etc.). O serie de oxizi (FeO, SnO, MnO, NiO etc.) sînt oxidați la oxizi superiori, iar unele cloruri inferioare sînt transformate în cloruri superioare:

$$NaClO + 2HCl + SbCl_3 = NaCl + SbCl_5 + H_2O$$

Substanțele organice sînt distruse dezvoltîndu-se clor și dioxid de carbon. Din această cauză soluția de acid hipocloros nu se poate filtra prin hîrtia de filtru. Acidul oxalic este oxidat cantitativ după reacția:

$$H_2C_2O_4 + HClO = HCl + 2CO_2 + H_2O$$

Hipocloriții. Sărurile acidului hipocloros se numesc hipocloriți. Prima soluție de hipoclorit de potasiu a fost preparată de Javel (1786), trecînd un curent de clor printr-o soluție de carbonat de potasiu. Mai tîrziu, A. C. Labarraque a obținut în același fel o soluție de hipoclorit de sodiu:

$$2Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2NaHCO_3 + NaClO$$

$$NaClO + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2HClO$$

Hipocloriții se pot obține prin acțiunea clorului supra soluțiilor reci și diluate de hidroxizi sau carbonați:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + H_2O + NaClO$$

Soluții de hipoclorit, libere de cloruri, se obțin prin saturarea soluțiilor hidroxizilor corespunzători cu soluții de acid hipocloros. Concentrînd

soluția în vid la 35°C, precipită întîi clorura alcalină, apoi prin răcire la 0°C se separă din soluție în stare cristalină hipocloritul hidratat. Acesta se poate păstra ușor în absența dioxidului de carbon. Substanțele organice îl descompun cu degajare de clor.

Deoarece alcaliile caustice și clorul lichefiat se pot obține la preț convenabil, hipocloriții se prepară în industrie prin tratarea hidroxizilor

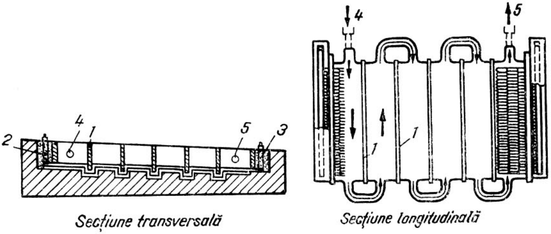


Fig. 46

cu clor. Descompunerea electrolitică a clorurii de sodiu reprezintă o altă metodă de fabricare a hipocloriților.

Prepararea hipocloriților a început în anul 1851 (C h a r l e s W a t t). C. K e l l n e r, T a i f l e r și alții au pus la punct diferite celule. Celulele funcționează fără diafragmă, astfel încît clorul de la anod sub acțiunea de agitare a hidrogenului dezvoltat la catod se combină cu hidroxidul de sodiu de la catod :

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O \qquad \Delta H = 24{,}65 \text{ kcal}$$

Celula W. von Siemens-Halske (fig. 46) constă dintr-un bloc de gresie sau beton cu compartimente despărțite prin pereții de sticlă *1* și electrozi orizontali *2* și *3* de platină. Electrozii suprapuși pe fundul celulei sînt separați prin vergele de sticlă. Saramura traversează celula în zig-zag pe după capetele celulelor intrînd prin orificiul *4* și ieșind prin orificiul *5*. Soluțiile de hipocloriți sînt cu atît mai stabile cu cît sînt expuse mai puțin la acțiunea luminii, cu cît concentrația și temperatura lor sînt mai mici și cu cît pH-ul lor este mai mare. În cazul hipocloritului de sodiu temperatura este de maximum 35 °C și $p\text{H} \geqslant 10$. În procesul fabricației trebuie să lipsească catalizatorii care descompun hipocloritul (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} etc. în cantități de 0,0001%). La evaporarea soluțiilor precipită cristale delicvescente de $NaClO \cdot 6H_2O$ care se topesc la circa 18°C. Clorura de var a fost obținută pentru prima dată de C. L. B e r t h o l l e t

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

Clorura de var se obţine din clor şi oxid de calciu. Fabricarea se realizează în camere de gresie sau de plumb, de dimensiuni mari. Pe vatră se întinde varul stins peste care se trece o grapă pentru a forma şanţuri menite să mărească suprafaţa. Prin camere se trece clorul. Un curent de aer reglează temperatura. Varul trebuie pregătit în mod special : el trebuie să conţină minimum 95% CaO, sub 2% MgO, sub 1% SiO_2 şi sub 0,5% Al_2O_3. Hidroxizii de nichel, cobalt (II), fier (II), mangan (II), oxidul de cupru (II) sînt catalizatori de descompunere. Clorul nu trebuie să conţină peste 2% CO_2 şi este necesar să fie uscat şi fără hidrogen cu care poate produce explozii.

Astăzi s-au construit dispozitive mecanice continue pentru fabricarea clorurii de var. În aceste camere cu aspectul unor cilindri, varul intră pe la partea superioară şi cu ajutorul unor braţe amestecătoare învîrtite de un ax este distribuit pe nişte poliţe. De jos în sus intră prin cilindrul rotativ clorul şi aerul. Lumina, mai ales în prezenţa dioxidului de carbon, descompune clorura de var cu degajare de oxigen.

Constituţia clorurii de var a fost examinată cu ajutorul razelor X şi s-a tras concluzia că nu există un compus mixt între clorură şi hipoclorit, de tipul CaCl (ClO). S-a pus în evidenţă $Ca(ClO_2)_2$ anhidru sau hidratat, $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ şi alţi compuşi de adiţie ai hipocloritului de calciu cu hidroxid de calciu (II) şi diclorura de calciu, anhidrii sau hidrataţi, după gradul de hidratare şi temperatura la care se lucrează (H. Ditz şi B. Neumann —1926). Detaliile de fabricaţie au rămas încă secrete.

Cu acidul sulfuric sau acidul clorhidric, clorura de var degajă clor :

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + HClO + HCl$$

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + HClO + HCl$$

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$

Compusul $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ este stabil, nedelicvescent şi rezistă la clorurare (C. W. Bunn—1947).

Hipocloritul de calciu pur poate fi preparat prin acţiunea clorului asupra unei suspensii de hidroxid de calciu (II). La evaporarea în vid precipită cristalele de $Ca(ClO)_2 \cdot 4H_2O$.

Instabilitatea clorurii de var se datoreşte prezenţei diclorurii de calciu, ca impurităţi. Aceasta poate fi eliminată prin acţiunea hipocloritului de sodiu obţinut din reacţia :

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Cu diclorura de calciu care rezultă prin acţiunea clorului asupra laptelui de var :

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

se formează hipoclorit de calciu :

$$2NaClO + CaCl_2 = Ca(ClO)_2 + 2NaCl$$

Hipocloritul de calciu se formează și în reacția:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2O = Ca(ClO)_2 + H_2O$$

Clorura de var conține 36% clor activ, pe cînd hipocloritul de calciu pur conține 85% clor activ. Produșii comerciali sînt intermediari. Clorura de var oxidează oxizii de plumb și mangan la dioxizi. Clorura de var se folosește la decolorarea fibrelor vegetale (pastă de hîrtie, in, cînepă). Pe cele animale le atacă puternic. Se folosește de asemenea ca dezinfectant și la purificarea petrolului brut. Puterea decolorantă a clorurii de var tehnice se datorește conținutului în hipoclorit. În primul război mondial a servit la distrugerea iperitei.

Hipocloriții fiind sărurile unui acid slab instabil pot fi descompuse de acizi, chiar de dioxidul de carbon atmosferic:

$$NaClO + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HClO$$

$$HClO = HCl + 1/2O_2$$

Hipocloriții nu sînt stabili și se pot disproporționa la ridicarea temperaturii:

$$3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$$

$$NaClO + NaClO_2 = NaClO_3 + NaCl$$

$$2NaClO \rightleftarrows 2NaCl + O_2$$

Soluțiile de hipocloriți ca și acidul pot pune în libertate clorul sau oxigenul, deci sînt oxidanți sau cloruranți. Acestea în mediu acid oxidează sulful la acid sulfuric, selenul la acid selenic, iodul la acid iodic, fosforul la acid fosforic. Dioxidul de sulf și hidrogenul arseniat sînt oxidați la treapta maximă cu formare de acid sulfuric și acid arsenic. Sărurile de nichel, cobalt, mangan și fer divalent sînt oxidate la trioxizi dimetalici hidratați $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, $Co_2O_3 \cdot H_2O$, H_3MnO_3, care prin oxido-reducere trec în Co_3O_4, Ni_3O_4 și Mn_3O_4 (J. Besson —1947):

$$2Co(OH)_2 + NaClO = Co_2O_3 \cdot H_2O + NaCl + H_2O$$

$$2Fe(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NaCl$$

$$2Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Ni(OH)_3 + NaCl$$

Hidrogenul sulfurat este oxidat de hipocloriți la sulf elementar:

$$K_2S + H_2SO_4 + NaClO = S + K_2SO_4 + NaCl + H_2O$$

iar sărurile cromului trivalent la cromați:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16KOH + 3Cl_2 = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 3K_2SO_4 + 8H_2O$$

Hidroxidul de plumb (II) este oxidat la dioxid de plumb brun, azotiții la azotați.

Disproporţionarea hipocloriţilor în soluţie alcalină are loc prin intermediul unor peroxizi care au putut fi puşi în evidenţă (P. Pierron —1943):

$$2NaOH + NaClO = Na_2O_2 + NaCl + H_2O$$

$$Na_2O_2 + NaClO + H_2O = 2NaOH + O_2 + NaCl$$

$$2Na_2O_2 + NaClO + 2H_2O = NaClO_3 + 4NaOH$$

O soluţie concentrată de hipoclorit reacţionează cu amoniacul formînd azot elementar:

$$2NH_3 + 3NaClO = N_2 + 3NaCl + 3H_2O$$

În soluţii diluate, hipocloriţii reacţionează cu amoniacul formînd cloramina:

$$NaClO + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$$

Soluţiile de hipocloriţi sînt puternic hidrolizate, dat fiind faptul că acidul hipocloros este slab:

$$ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + HO^-$$

Pentru a explica hidroliza clorului Ph. Fresenius (1952) a admis existenţa cationului Cl^+:

$$Cl - Cl \longrightarrow Cl^- + Cl^+ + H_2O \longrightarrow H^+ + Cl^- + Cl^+ + OH^-$$

F. Herbrandson, T. Dickenson şi J. Weinstein (1954) au discutat reacţia:

$$HCl + Cl^- \rightleftarrows [HCl_2]^-$$

De la acest anion s-au obţinut şi săruri: $[(C_2H_5)_4N)]\ HCl_2$.

O soluţie de hipoclorit se poate recunoaşte cu azotat de argint cu care formează hipocloritul de argint şi care se disproporţionează după reacţia:

$$3AgClO = AgClO_3 + 2AgCl$$

Metodele volumetrice de determinare se bazează pe reducerea acidului şi a hipocloriţilor. De exemplu, se picură dintr-o biuretă soluţia de hipoclorit într-o soluţie acidă de sulfat de fier (II), pînă cînd o picătură de $K_3\ [Fe(CN)_6]$ nu mai dă reacţia caracteristică ionului Fe^{2+}. Are loc reacţia:

$$2Fe^{2+} + H^+ + HClO = 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$$

Acidul liber se determină alături de hipocloriţi, analizînd într-o probă cantitatea totală de clor şi în alta acidul clorhidric format în reacţia cu apă oxigenată:

$$HClO + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2$$

Oxidul de clor. H. Davy (1811) a semnalat formarea unui gaz în reacția dintre acid clorhidric și clorat de potasiu pe care l-a numit euclorină și l-a considerat ca monoxid de clor. Cele trei benzi de absorbție ale oxidului de diclor din ultraviolet la infraroșu apropiat se consideră ca fiind datorite unui proces de descompunere fotochimică ale acestuia cu apariția oxidului de clor ca intermediar:

$$Cl_2O = Cl_2 + O$$

$$Cl_2O = ClO + Cl$$

$$Cl_2O = 2Cl + O$$

Oxidul de clor se formează din clor atomic și oxid de diclor sau din oxigen atomic și dioxid de clor:

$$Cl + Cl_2O = ClO + Cl_2 \qquad \Delta H = 14 \text{ kcal}$$

$$ClO_2 + O = ClO + O_2 \qquad \Delta H = 48 \text{ kcal}$$

Monoxidul de clor mai apare și în reacția de descompunere a dioxidului de clor:

$$ClO_2 \rightleftharpoons ClO + O \qquad \Delta H = -70 \text{ kcal}$$

$$2ClO \rightleftharpoons Cl_2 + O_2 \qquad \Delta H = 74 \text{ kcal}$$

$$2ClO \rightleftharpoons 2Cl + O_2 \qquad \Delta H = 17 \text{ kcal}$$

Există o legătură strînsă între radicalul ClO și trioxidul de clor Cl_2O_6:

$$ClO + O_2 \overset{\sim 0 \text{ kcal}}{\rightleftharpoons} ClO_3 \rightleftharpoons 1/2\, Cl_2O_6 \qquad \Delta H = 850 \text{ cal}$$

Această moleculă impară apare ca un radical cu viață foarte scurtă. A fost pusă în evidență prin benzile spectrului său de emisie în flacăra de combustie a $Cl_2 + O_2 + H_2$ (G. Pannetier — 1948).

Trioxidul de diclor. E. Millon (1842) a obținut anhidrida cloroasă reducînd acidul cloric cu un amestec de anhidridă arsenioasă și acid azotic diluat. Trioxidul de diclor Cl_2O_3 a fost adesea contestat. Reacții ca cea dintre clor și clorat de argint:

$$Cl_2 + 2AgClO_3 = 2AgCl + Cl_2O_3 + 3/2\, O_2$$

au fost negate admițîndu-se că se formează dioxid de clor și oxigen:

$$Cl_2 + 2AgClO_3 = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

Acidul cloros. Existența în soluție a acidului cloros $HClO_2$ a fost pusă în evidență prin prepararea sărurilor sale și prin natura produșilor de descompunere. W. C. Bray (1906) a arătat că dioxidul de clor hidrolizează formînd acid cloros și cloric:

$$2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$$

Acidul cloros se obține prin acțiunea acidului sulfuric deci normal asupra cloritului de bariu :

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4$$

Acidul cloros se poate obține reducînd dioxidul de clor cu apă oxigenată :

$$2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2$$

Soluția de acid cloros se colorează repede în galben prin ridicarea temperaturii, ca urmare a descompunerii sale în dioxid de clor și clor :

$$8HClO_2 = 6ClO_2 + Cl_2 + 4H_2O$$

Constanta sa de disociere K este $1{,}01 \cdot 10^{-2}$ la 23°C, ceea ce arată că acidul cloros este mai puternic decît acidul carbonic (M. V. Lister—1952). Căldura sa de formare din hidrogen, apă și dioxid de clor este 88 ± 3 kcal. Afinitatea electronică a dioxidului de clor :

$$ClO_2 + e = ClO_2^-$$

este 2,8 eV.

Pe lîngă disproporționarea în dioxid de clor și clor, acidul cloros se mai poate disproporționa și astfel :

$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl$$

Cuplul de oxido-reducere hipoclorit — clorit :

$$HClO + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

are un potențial normal $E_0 = -1{,}64$ V.

Cloriții. Acidul cloros fiind un acid monobazic formează un singur fel de săruri, numite cloriți. Aceștia se formează în amestec cu clorații în reacția dintre dioxidul de clor și hidroxizii alcalini :

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Prin tratare cu alcool, cloritul se dizolvă și se separă de clorat. Adăugînd apă oxigenată se evită formarea cloraților :

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 = 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2$$

Cloriții se mai formează în reacția dintre peroxizi și dioxidul de clor în prezență sau absență de dioxid de carbon :

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

Clorații apar ca produși intermediari în reacțiile de reducere a dioxidului de clor cu azotiți, arseniți, săruri ale fierului divalent, zinc. Se pot obține prin dublă descompunere.

Cloritul de sodiu (C. Taylor, F. White, P. Vincent și L. Cunningham —1940) se obține în reacția :

$$4ClO_2 + 4NaOH + Ca(OH)_2 + C = 4NaClO_2 + CaCO_3 + 3H_2O$$

Pentru prepararea cloritului de sodiu se poate trece printr-un clorit intermediar de zinc sau se poate folosi litarga în mediu alcalin:

$$2ClO_2 + Zn = Zn(ClO_2)_2$$

$$Zn(ClO_2)_2 + 2NaOH = 2NaClO_2 + Zn(OH)_2$$

$$2ClO_2 + PbO + 2NaOH = 2NaClO_2 + PbO_2 + H_2O$$

În cazul pulberii de nichel se obţine direct hipocloritul respectiv cu dioxid de clor:

$$Ni + 2ClO_2\ (sol) = Ni(ClO_2)_2\ (sol)$$

Se observă că în toate reacţiile se foloseşte dioxid de clor. Tratînd hidroxizii de cadmiu (II), zinc (II), magneziu (II) şi aluminiu (III) în soluţie amoniacală cu o soluţie apoasă de dioxid de clor (ceea ce protejează oxidarea la clorit) se obţin cloriţii respectivi. Deci pentru a fabrica cloriţi, clorul trebuie oxidat la cloraţi şi aceştia reduşi la cloriţi, ceea ce este costisitor.

Spectrul de absorbţie al dioxidului de clor se aseamănă cu al dioxidului de azot şi diferă de al cloritului de sodiu. Ionul clorit are o structură triunghiulară aşa cum rezultă din spectrul de difuzie C. V. Raman cu unghiul O—Cl—O de circa 110°.

Cloriţii sînt mai puţin oxidanţi decît acidul cloros şi decît dioxidul de clor care este greu de manipulat din cauza exploziei, dar sînt mai stabili şi mai uşor de manipulat.

Acidulînd soluţiile de cloriţi se formează acid cloros şi dioxid de clor, produşi, care sînt puţin solubili şi au acţiune puternic oxidantă. Potenţialul de oxidare al cloritului de sodiu la *p*H 4 este 0,79 V, iar la *p*H 9 este 0,66 V, pe cînd al hipocloritului de sodiu este 1,2—0,9 V la *p*H 7—10. Deci hipocloriţii au o acţiune mai puternic oxidantă.

Cloriţii metalelor alcaline se disproporţionează prin încălzire moderată:

$$3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$$

Cloriţii metalelor grele explodează prin încălzire şi lovire. Cel mai instabil este cloritul mercurului divalent. Soluţiile de cloriţi reacţionează cu ozonul şi apa oxigenată după reacţiile:

$$2NaClO_2 + O_3 + H_2O = 2NaOH + O_2 + 2ClO_2$$

$$NaClO_2 + 2H_2O_2 = 2H_2O + NaCl + 2\ O_2$$

Cloriţii oxidează hidroxilamina în exces la oxid de diazot şi azotiţii la azotaţi:

$$2NH_2OH \cdot HCl + NaClO_2 = NaCl + N_2O + 3H_2O + 2HCl$$

$$NaClO_2 + 2NaNO_2 = NaCl + 2NaNO_3$$

În prezența dioxidului de carbon, acidul arsenos este oxidat la acid arsenic :

$$ClO_2^- + 2H_3AsO_3 = Cl^- + 2H_3AsO_4$$

Sulfiții sînt oxidați la sulfați :

$$NaClO_2 + 2Na_2SO_3 = NaCl + 2Na_2SO_4$$

Cu hipocloriții se formează un amestec de clorați și cloruri :

$$NaClO_2 + NaClO = NaClO_3 + NaCl$$

O soluție neutră de clorit de sodiu reacționează, pe baia de apă, cu iodura de potasiu astfel :

$$NaClO_2 + 4KI + 2H_2O = NaCl + 2I_2 + 4KOH$$

Cloriții oxidează sărurile fierului (II) la săruri ale fierului (III) în soluție acidă și hexacianoferatul (II) la hexacianoferat (III) în soluție neutră :

$$Ba[ClO_2]_2 + 8FeSO_4 + 5H_2SO_4 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl + BaSO_4 + + 4H_2O$$

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 2NaClO + 2H_2O = 2NaCl + 4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH$$

Cloriții reacționează cu substanțele organice, uneori violent, cu explozie (clorit de plumb și zahăr). Au fost preparate combinații complexe în care ionul clorit funcționează ca ligand, de exemplu $[Co(ClO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2$ (R. Levi, R. Curti și G. Brignani-1954).

Cloriții pot fi determinați gravimetric după reducere cu acid sulfuros la cloruri. Soluția galbenă de clorit acidulată decolorează indigoul. Cloriții dau o colorație violet-ametist cu o soluție acidulată de sulfat de fier (II). Cu anumiți reducători și în anumite condiții de pH se pot doza simultan Cl^-, ClO^-, ClO_2^- și ClO_3^- (J. H. Van der Meulen-1949).

Cloritul de sodiu este folosit la decolorarea celulozei, pentru albirea bumbacului și inului. Se utilizează la decolorarea fibrelor poliamidice, a celor din poliacrilonitril și a fibrelor poliesterice etc.

Dioxidul de clor. Dioxidul de clor ClO_2 a fost descoperit în anul 1815 de H. Davy prin acțiunea acidului sulfuric asupra cloratului de potasiu. L. Pebal (1875) a confirmat formula ClO_2 admisă de L. J. Gay-Lussac (1818).

Preparare. Metodele de preparare se bazează pe reducerea cloratului de potasiu pur și uscat. Formarea dioxidului de clor are loc la tratarea cloratului de potasiu pulverizat și amestecat cu o cantitate de nisip de 2—3 ori în greutate și cu 4—5 părți de acid sulfuric concentrat adăugat în porțiuni fără a ridica temperatura la început. Amestecul se aduce apoi la 35°C. Au loc reacțiile :

$$KClO_3 + H_2SO_4 = HClO_3 + KHSO_4$$

$$3HClO_3 = 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

Amestecul de clorat de potasiu și acid sulfuric trebuie răcit la —20°C și se încălzește ușor. Distilă vapori galbeni care se condensează ușor într-un lichid roșu. Se obține fără precauții, încălzind la 60°C un amestec de clorat de potasiu și acid oxalic în prezența sau absența acidului sulfuric :

$$2HClO_3 + H_2C_2O_4 = 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Ca agenți de reducere mai indicați sînt acidul clorhidric și anhidrida sulfuroasă (M. Wymann și H. Rapson U. S. P.). Au loc reacțiile :

$$2NaClO_3 + 4HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O + 2NaCl$$

$$H_2SO_3 + HClO_3 = HClO_2 + H_2SO_4$$

$$HClO_2 + HClO_3 = 2ClO_2 + H_2O$$

În primul caz se tratează o soluție de 33% $NaClO_3$ cu un amestec de acid clorhidric, apă și acid sulfuric. Un curent de gaz inert antrenează dioxidul de clor format. Amestecul gazos de acid clorhidric se obține barbotînd aer prin azeotropul $HCl—H_2O$ (W. S. Hutchinson-1946). Clorul liber se poate recupera pentru formarea hipocloriților.

Azotiții și azotații acidulați cu acid azotic diluat în contracurent cu dioxidul de azot, amestecat cu aer, pun în libertate dioxidul de clor (J. F. Haller-1948) :

$$NaClO_2 + NO_2 = NaNO_2 + ClO_2$$

$$ClO_3^- + NO_2 = NO_3^- + ClO_2$$

Prin acțiunea clorului asupra cloratului de argint la 90°C (J. R. Partington și A. King-1926) se degajă dioxid de clor :

$$2AgClO_3 + Cl_2 = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

Întrucît cloriții sînt produși industriali ei pot fi folosiți pentru prepararea dioxidului de clor în reacție cu clorul, triclorură de azot sau hipocloriți. (E. R. Woodward—1944) :

$$2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$$

$$NCl_3 + 3H_2O + 6NaClO_2 = 6ClO_2 + 3NaCl + 3NaOH + NH_3$$

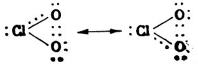
Reacția primă are loc în turnuri cu amestec de clor și aer în contracurent. Gazele sînt conduse direct în camerele de decolorare.

Proprietăți fizice. Dioxidul de clor este un gaz galben-verzui, pînă la roșu-gălbui cu miros pătrunzător. Mirosul este similar celui al clorului sau ozonului. Afinitatea electronică a reacției reversibile :

$$ClO_2 + e \rightleftarrows ClO_2^-$$

este 0,950 V. Gazul se poate lichefia cu o culoare roșie-brună cu punct de fierbere 11°C. Cristalele roșii au punctul de topire —59°C.

Este o moleculă paramagnetică avînd un electron impar. Studii de difracţie de electroni în stare gazoasă sugerează o legătură de trei electroni între două formule în rezonanţă :



Distanţa interatomică $r_{Cl-O}=1,58$ Å este în acord cu cea prevăzută pentru legătura de trei electroni 1,57 Å. Datele spectrului din infraroşu şi cele de difracţie de electroni nu concordă. Banda de la 290 cm^{-1} se interpretează ca fiind datorită polimerizării.

Dioxidul de clor este un compus endoterm cu căldura de formare $\Delta H = -23,5$ kcal. Deci este foarte instabil. Se descompune cu explozie în absenţa impurităţilor, prin ridicarea temperaturii peste 100°C, în prezenţa luminii, cu ajutorul scînteilor electrice, prin lovire sau cădere, în prezenţa substanţelor organice, prin creşterea presiunii şi a concentraţiei. Densitatea sa în raport cu aerul este 2,315.

Proprietăţi chimice. Dioxidul de clor reacţionează cu apa, cu formare de acid cloros şi cloric :

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

Cu apa rece formează un hidrat $ClO_2 . 8H_2O$. Dioxidul de clor se apropie prin comportarea sa de tetraoxidul de diazot şi tetraoxidul de difosfor, care formează prin hidratare doi acizi. Calificativul de anhidridă mixtă este însă impropriu.

Din studii de cinetică chimică (M. Brigargue — 1955) se trage concluzia că în reacţia dioxidului de clor cu apa se formează doi intermediari $Cl_2O_5H^-$ şi ClO_3H^-, care se dismută ulterior în acid clorhidric şi cloros. În orice caz reacţia dioxidului de clor cu apa este mai complicată decît arată reacţia de mai sus (W. C. Bray — 1906). Dioxidul de clor se dizolvă în apă practic fără a reacţiona şi soluţia este stabilă în absenţa luminii. S-a pus în evidenţă existenţa unui hidrat $ClO_2 . 6H_2O$.

Dioxidul de clor este un oxidant energic. Reacţionează cu multe corpuri prin aprindere şi chiar prin explozie. Astfel, reacţionează cu sulful formînd monoclorură de sulf şi dioxid de sulf (F. Taradoire — 1941) şi cu fosforul sub apă conform reacţiei :

$$2ClO_2 + 2P + 4H_2O = 2H_3PO_4 + 2HCl$$

Un amestec de fluor şi dioxid de clor reacţionează exploziv la 25°C spre a forma fluorura de cloril ClO_2F (H. Schmitz, H. J. Schumacher — 1942). În reacţia dintre oxidul de azot şi dioxidul de clor se formează NOCl, NO_2Cl şi NO_3Cl (H. Martin — 1949).

Dioxidul de clor reacţionează cu clorul cu formare de acid cloric şi acid clorhidric :

$$ClO_2 + 1/2\ Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl$$

Dioxidul de clor pune în libertate iodul din acidul iodhidric sau îl oxidează la acid iodic dacă este concentrat :

$$ClO_2 + HI = HClO_2 + 1/2\ I_2$$

$$3HClO_2 + 2HI = 2HIO_3 + 3HCl$$

W. C. B r a y admite formarea cloriţilor şi a cloraţilor în reacţia dioxidului de clor cu hidroxizii alcalini :

$$2ClO_2 + 2HO^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

Reacţionează cu peroxizii formînd cloriţi şi cu hipocloriţii formînd cloraţi :

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

$$2ClO_2 + ClO^- + 2HO^- = 2ClO_3^- + Cl^- + H_2O$$

Dioxidul de clor care se formează în reacţia dintre acid sulfuric şi clorat de potasiu oxidează fosforul la acid fosforic :

$$3KClO_3 + 2H_2SO_4 + 3H_2O + 2P = KClO_4 + 2KHSO_4 + 2H_3PO_4 + 2HCl$$

Permanganatul de potasiu îl oxidează la clorat de potasiu :

$$3ClO_2 + MnO_4^- + H_2O = 3ClO_3^- + 2H^+ + MnO_2$$

Dioxidul de clor este redus în soluţie diluată de arsenitul de sodiu la acid clorhidric :

$$2ClO_2 + H_2O + 5H_3AsO_3 = 5H_3AsO_4 + 2HCl$$

ar sărurile de fier (II) sînt oxidate la săruri de fier (III) :

$$ClO_2 + 5Fe^{2+} + 4H^+ = Cl^- + 5Fe^{3+} + 2H_2O$$

Reacţionează cantitativ cu nichelul (B i g o r g n e — 1949) :

$$Ni + 2ClO_2 = Ni\ (ClO_2)_2$$

Dioxidul de clor rezultat din clorat de potasiu şi acid sulfuric concentrat oxidează cu aprindere glucoza, zaharoza, amidonul şi alte substanţe organice :

$$4KClO_3 + C_6H_{12}O_6 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2KCl + 2HCl + 6CO_2 + 6H_2O$$

O reacţie indicată pentru recunoaşterea dioxidului de clor din soluţie se bazează pe punerea iodului în libertate din ioduri :

$$2ClO_2 + 10I^- + 8H^+ = 5I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$$

Întrebuinţări : Dioxidul de clor serveşte la albirea pastei de hîrtie, a produselor alimentare ca făină, uleiuri, grăsimi. Este superior clorului şi cloriţilor, deoarece nu distruge materiile respective. Are acţiune bactericidă şi serveşte la sterilizarea apei de băut. Puterea sa dezodorizantă este mare. Este folosit pe scară redusă în chimia organică de sinteză şi analitică.

Acidul cloric. Se pare dă J. R. Glauber a obținut în secolul al XVII-lea cloratul de potasiu, iar C. L. Berthollet (1786) a descoperit reacția clorului cu hidroxizii și carbonații de sodiu și potasiu în care se formează clorat de sodiu și de potasiu. Acidul liber $HClO_3$ a fost preparat în anul 1812 de L. J. Gay-Lussac prin acțiunea acidului sulfuric asupra cloratului de bariu.

Preparare. Metoda L. J. Gay-Lussac constă în tratarea unei soluții de clorat de bariu cu acid sulfuric diluat. Se filtrează sulfatul de bariu și excesul de acid sulfuric se precipită cu hidroxid de bariu (II) :

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

Altă metodă constă în tratarea unei soluții de clorat de potasiu cu acid hexafluorosilicic. Se filtrează hexafluorosilicatul de potasiu greu solubil, iar în soluție rămîne acidul cloric :

$$2KClO_3 + H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6] + 2HClO_3$$

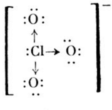
Tratînd o soluție de clorat de sodiu cu o soluție saturată de acid oxalic și răcind amestecul, se separă oxalatul de sodiu care poate fi filtrat :

$$H_2C_2O_4 + 2NaClO_3 = 2HClO_3 + Na_2C_2O_4$$

Soluțiile obținute se concentrează prin evaporare în vid la 20°C. Prepararea acidului cloric trebuie condusă cu precauție din cauza exploziei care poate surveni.

Proprietăți fizice. Acidul cloric nu este cunoscut în stare liberă. Soluțiile diluate sînt incolore și inodore, cele concentrate au miros picant. Acidul cloric este puternic ionizat în soluție, așa cum rezultă din determinările de conductibilitate electrică.

Cu ajutorul razelor X nu s-a putut pune în evidență o diferență în ceea ce privește distanțele clor-oxigen în ionul clorat, pe cînd rotația optică a cristalelor de clorat de sodiu a fost interpretată de J. Beckenkamp (1923), în sensul existenței a doi atomi de oxigen dublu legați și unul simplu legat. După L. Pauling, ionul clorat are forma unei piramide turtite cu clorul în vîrf și unghiul O-Cl-O de 110°. În teoria electronică se reprezintă astfel :



Potențialul normal al sistemului :

$$ClO_3^- + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O + 6e$$

este $E_0 = 1{,}44$ V, ceea ce arată că acidul cloric este un oxidant puternic. Poate fi concentrat pînă la raportul 1 $HClO_3$ la $7H_2O$, adică 40 %. Printr-o

concentrare mai înaintată se descompune în acid percloric, oxigen și clor. Anhidrida corespunzătoare acestui acid Cl_2O_5 nu este cunoscută.

Proprietăți chimice. Acidul cloric este considerat ca un oxidant energic. Sulful este oxidat la acid sulfuric, selenul la acid selenic, bromul la acid bromic și iodul la acid iodic :

$$2HClO_3 + I_2 = Cl_2 + 2HIO_3$$

Acidul cloric atacă metalele cu degajare de hidrogen. Reacțiile sînt mai complexe. Hidracizii sînt oxidați de acidul cloric în etape succesive. Acidul cloric este redus de oxidul de carbon și de o soluție de acid sulfuros :

$$HClO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HCl$$

Cea mai mare parte a oxizilor, hidroxizilor și carbonaților se dizolvă în acid cloric cu formare de clorați. Există multe substanțe care oxidează acidul cloric : ozonul, apa oxigenată, acidul azotic, acidul fosforic concentrat, acidul cromic, dioxidul de plumb proaspăt precipitat. Foarte multe substanțe organice sînt oxidate de acidul cloric.

Clorații. Acidul cloric este un monoacid. Neutralizarea sa în soluție cu hidroxid de sodiu este însoțită de degajarea a 13,7 kcal/mol la 19°C ;

$$HClO_3 + KOH = KClO_3 + H_2O$$

Deci este un acid puternic. Formează săruri de tipul $MeClO_3$ numite clorați. Sărurile sale sînt bine cristalizate. Ele se prepară prin acțiunea clorului în exces asupra soluțiilor de concentrație optimă ale hidroxizilor sau carbonaților alcalini sau alcalino-pămîntoși, la cald. Intermediar se formează acid hipocloros sau hipocloriți (J. von Liebig — 1822—1831 și F. Förster — 1923) :

$$Cl_2 + H_2O + K_2CO_3 = KCl + KHCO_3 + HClO$$

$$3HClO + 3KCl + 3KHCO_3 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2CO_3$$

În mediu alcalin se produce hipoclorit, care în mediu acid și la cald se transformă în clorat.

Clorații se pot obține din acidul hipocloros, hipocloriți, cloriți, dioxid de clor, cloruri. Din soluții de hidroxid de calciu (II) prin care s-a barbotat clor și care conțin $Ca(ClO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(ClO)_2$, se separă $KClO_3$, după ce se adaugă KCl (E. Eguchi, J. Jinga — 1952).

Clorații pot fi obținuți prin electroliza soluțiilor apoase de cloruri, concentrate, în condiții experimentale anumite (pH 6,7 — 6,9), la cald, spre deosebire de hipocloriți. În celula H. J. Castner-Kellner, cloratul se formează ca un produs nedorit, întrucît ca produs secundar de descompunere a amalgamului de sodiu apare hipoclorit și acid hipocloros care reacționează conform reacției :

$$NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$$

Celulele constau dintr-o baie de zidărie antiacidă cu anozi din magnetită sau grafit impregnat, înconjuraţi de catozi perforaţi din oţel. Se lucrează cu o densitate anodică de curent de circa 200 A/m^2. Reducerea la catod, datorită hidrogenului se împiedică adăugînd puţin dicromat de sodiu, care se pare că formează un strat protector de hidroxid de crom (III). Acesta împiedică reducerea catodică a cloratului şi favorizează o mare densitate de curent.

Mecanismul formării este complex şi incomplet cunoscut. Ca reacţii brute se pot da următoarele : prin acţiunea clorului format la anod asupra hidroxidului de sodiu se formează hipoclorit de sodiu :

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$$

În soluţia neutră sau alcalină ionii hipoclorit se descarcă la anod, cînd oxidul de clor se hidratează :

$$6ClO^- + 3H_2O = 2HClO_3 + 4HCl + 3/2\ O_2 + 6e$$

La catod apar şase ioni hidroxid conform reacţiei :

$$6H_2O + 6e = 3H_2 + 6OH^-$$

care neutralizează acidul cloric după reacţia generală :

$$6ClO^- + 3H_2O = 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3/2\ O_2 + 3H_2$$

Cînd 2/3 din sare este transformată în clorat se evaporă soluţia şi precipită întîi clorura de sodiu şi apoi cloratul de sodiu. După J. D' A n s şi H. E. F r e u n d (1957), mecanismul de reacţie poate fi schematizat astfel :

$$2HClO + ClO^- = (H_2Cl_3O_3)^-$$

$$(H_2Cl_3O_3)^{-1} = ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+$$

$$2H^+ + 2ClO^- = HClO$$

ceea ce se poate scrie sub forma unei reacţii totale :

$$3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$$

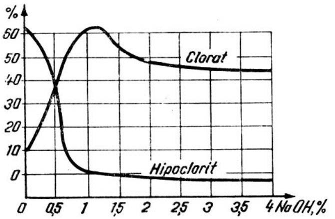


Fig. 47

Aceste reacţii permit scrierea unei viteze de reacţie verificată experimental. Există o corelaţie între concentraţia hipocloritului, cloratului şi concentraţia hidroxidului (fig. 47).

Cloratul de potasiu se prezintă sub formă de cristale monoclinice, incolore şi strălucitoare. Este uşor solubil în apă caldă şi mult mai greu în apă rece. Prin încălzire cedează oxigen şi de aceea se utilizează ca agent

oxidant în topituri. În general, cloraţii sînt termolabili. Piroliza lor provoacă două reacţii simultane şi paralele :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Descompunerea percloratului are loc la o temperatură mai înaltă şi este favorizată de acţiunea catalitică a piroluzitei, oxidului de fier (III), oxidului de cupru (II) şi de clorura de potasiu. Catalizatorii scad temperatura de descompunere a cloratului de potasiu (250°C). Mecanismul descompunerii termice este puţin cunoscut (A. Glasner şi L. Weidenfeld — 1952). Cloratul de sodiu anhidru constă din cristale cubice foarte delicvescente. Este mult mai solubil decît cel de potasiu.

Cloratul de bariu se obţine prin evaporarea unei soluţii de clorat de sodiu şi clorură de bariu :

$$2NaClO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + Ba(ClO_3)_2$$

Clorura de sodiu se depune, iar din soluţia filtrată se separă prin evaporare cristale monoclinice de clorat de bariu $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.

Cloraţii sînt în general oxidanţi energici. Acţiunea lor se datoreşte căldurii puse în libertate la reducerea cloratului în clorură şi căldurii de oxidare a reducătorului. Unii cloraţi se topesc la încălzire (tabelul 29). Abia apoi intervine piroliza , descompunerea lor termică.

Tabelul 29. **Punctele de topire şi solubilitatea unor cloraţi**

Cloratul	p. t., °C	Solubilitatea la 20°C, g/l	Cloratul	p.t., °C	Solubilitatea la 20°C, g/l
Li	128	80(1 H_2O)	Cs	se descompune	—
Na	260	48,9	Ca	340	65,9 (2 H_2O)
K	368	6,3	Sr	290	—
Rb	—	5	Ba	414	25,2 (1 H_2O)

Reducerea ionului ClO_3^- nu are loc decît în mediu acid şi conduce la ClO_2, Cl_2 sau la anionul Cl^-. În primul caz potenţialul normal al reacţiei :

$$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows ClO_2 + H_2O$$

este $E_0 = -1,15$ V. Dezvoltarea dioxidului de clor poate avea loc cu explozie. Astfel, iodul este oxidat la acid iodic, hidrogenul sulfurat la acid sulfuric, selenurile la acid selenic, acidul sulfuros la acid sulfuric. Anionii Br^-, I^- sînt oxidaţi la bromaţi şi iodaţi. Anionul clor se comportă conform reacţiei :

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ = 3Cl_2 + 3H_2O \qquad K = 10^5(15°C)$$

Potențialul normal de oxido-reducere al acestei reacții este $E_0 = -1,47$ V. Comportarea specială a anionului clor rezultă și din constantele de echilibru ale unor reacții asemănătoare la aceeași temperatură. Astfel, pentru sistemul clorură-clorat $K = 10^5$, pentru bromură-bromat $K = 10^{33}$ și iodură-iodat $K = 10^{41}$.

Pentru reacția de reducere a cloratului în clor elementar :

$$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 3H_2O$$

potențialul normal de oxido-reducere este $E_0 = 1,45$ V. O astfel de reducere este realizată cînd în topitura de clorat se introduce o cantitate mică de hematit (Fe_2O_3 — oxid roșu). Fierul se oxidează la ferat și cloratul se reduce la ionul clor :

$$Fe_2O_3 + KClO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 2H_2O + KCl$$

Pentaclorura de fosfor reacționează la încălzire sub 50°C, cu cloratul de potasiu, formînd dioxid de clor și clor, iar peste această temperatură conform reacției :

$$KClO_3 + 3PCl_5 = 3POCl_3 + 3Cl_2 + KCl$$

Prin introducerea cărbunelui de lemn sau a pulberii de sulf într-o topitură de clorură de potasiu la 500°C, se observă o aprindere și o ardere vie în ambele cazuri conform reacțiilor :

$$2KClO_3 + 3C = 2KCl + 3CO_2$$

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$$

Cloratul de potasiu încălzit la 356°C se topește și începe să se descompună pînă la 400°C după reacția :

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

Se observă o nouă solidificare ($KClO_4$ este stabil, puțin fuzibil). Încălzind cloratul de potasiu la 500°C, descompunerea are loc după reacțiile :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \qquad \Delta H = 71 \text{ kcal}$$

$$3KClO_4 = 3KCl + 6O_2 \qquad \Delta H = -24 \text{ kcal}$$

În prezența catalizatorilor (MnO_2, Fe_2O_3, CuO) descompunerea cloratului de potasiu are loc diferit, fără a trece prin perclorat și la o temperatură mai joasă. Cu dioxid de mangan (peste 5% din greutatea cloratului) este suficient să se încălzească la 150—200°C, trecîndu-se prin produșii intermediari prezentați de reacția :

$$2KClO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow 2KCl + 6MnO_3 \longrightarrow 2KCl + 6MnO_2 + 3O_2 \qquad \Delta H = 19,6 \text{ kcal}$$

Un studiu al lui Halparin și Taube, de reducere a ionului ClO_3^- de către sulfiți folosind ^{18}O, ca trasor, a arătat o reducere prin stadiile intermediare :

$$ClO_3^- \longrightarrow ClO_2^- \longrightarrow ClO^- \longrightarrow Cl^-$$

Acidul clorhidric este oxidat la clor conform reacţiilor :

$$KClO_3 + HCl = KCl + HClO_2$$

$$HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$$

Prin acţiunea acidului azotic la cald asupra cloratului de potasiu se obţine clor şi oxigen. Amestecul de clorat de potasiu şi acid azotic este folosit adesea ca oxidant. În acest fel sărurile manganului (II) sînt oxidate la dioxid de mangan, grafitul la oxid grafitic etc.

Multe substanţe anorganice amestecate cu cloratul de potasiu explodează prin presare sau lovire. Un mare număr de substanţe organice amestecate cu clorat de potasiu explodează prin lovire şi se aprind (amestecul de zahăr, sulf şi clorat de potasiu).

Dintre metodele de recunoaştere a ionului clorat se indică pe cea cu azotatul de stricnină cu care formează o coloraţie roşie. Dozarea sa se face în general reducîndu-l la Cl^-. Anhidrida sulfuroasă îl reduce la clorură. O separare cantitativă a cloraţilor, bromaţilor — iodaţilor se face prin schimb de ioni pe o răşină puternic bazică (M. Kikindai — 1953—1955).

Întrebuinţări. Cloratul de potasiu se foloseşte la fabricarea chibriturilor, explozibililor, a rachetelor de semnalizare în pirotehnie, la realizarea focurilor bengale, în industria coloranţilor de anilină sau în medicină ca antiseptic pentru afecţiunile gurii şi ale gîtului (concentrat este toxic). Capătul chibritului este format din clorat de potasiu, bicromat de potasiu, sulf, oxid de zinc, sticlă pisată, miniu şi clei de oase, iar pasta de pe cutie este formată din fosfor roşu, sulfură de antimoniu (III), miniu, cretă, oxid de zinc, sticlă pisată şi clei de oase. Focurile bengale sînt făcute din clorat de potasiu, sulf şi alte substanţe ce colorează diferit flacăra (Na_2CO_3 galben, $Ba(NO_3)_2$ şi H_3BO_3 verde, $Sr(NO_3)_2$ şi cărbune în roşu etc.). Amestecul de 75% clorat de potasiu, 12,5% sulf şi 12,5% cărbune este brizant şi sensibil la şoc. S-au dat reţete de amestecuri explozive numite cheddiţi (clorat de potasiu şi nitronaftalină sau nitrotoluen) care au fost folosite în bombele de avion, mine, grenade de mînă. Cloratul de sodiu înlocuieşte pe cel de potasiu în unii explozivi şi serveşte la stîrpirea buruienilor (erbicid) de pe aleele grădinilor şi drumurilor de cale ferată.

Hexaoxidul de diclor. Hexaoxidul de diclor Cl_2O_6 a fost descoperit de M. Bodenstein, P. Harteck şi E. Padelt (1925). H. S. Booth şi J. Bowen l-au obţinut în anul 1922, fără a-l putea indentifica. H. J. Schumacher şi Stieger (1929) l-au obţinut prin reacţia dintre ozon şi dioxid de clor.

Preparare. M. Bodenstein, P. Harteck şi E. Padelt au obţinut hexaoxidul de clor supunînd acţiunii radiaţiilor unei lămpi (solare sau artificiale) puternice cu incandescenţă (500 W) dioxidul de clor la 8—9°C. Pe pereţii vasului se condensează picături roşii de hexaoxid de diclor. Punctul său de solidificare, 3,5°C, poate fi uşor modificat de impurităţile care pot fi chiar produşii săi de descompunere. Descompunerea

fotochimică a dioxidului de clor uscat furnizează clor şi oxigen în cea mai mare parte şi puţin hexaoxid de diclor. Deoarece la temperatura respectivă se condensează şi puţin dioxid de clor, acesta se separă prin distilare fracţionată fiind mai volatil. Se mai poate prepara prin reacţia dintre ozon şi dioxid de clor diluat cu dioxid de carbon (C. F. G o o d e v e şi F. D. R i c h a r d s o n — 1937) :

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2$$

Proprietăţi fizice. Hexaoxidul de diclor este un lichid roşu închis care fumegă la aer. Se solidifică la 3,5°C în cristale roşii-oranj. Măsurători crioscopice în tetraclorură de carbon au dat pentru numărul de molecule asociate valoarea doi. Densitatea de vapori arată că în stare gazoasă este total disociat în trioxid de clor. Măsurători magnetice în stare de vapori arată că monomerul este paramagnetic (datorită unui electron impar). În stare lichidă este paramagnetic din cauza echilibrului :

$$Cl_2O_6 \rightleftarrows 2ClO_3$$

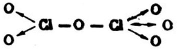
F. G o o d e v e şi D. R i c h a r d s o n (1937) au urmărit acest echilibru prin măsurători magnetice, calculînd constanta de disociere $K = 2,54 \cdot 10^{-3}$ (la 40°C) şi căldura de disociere 1730 + 500 cal/mol. Se disociază termic la peste 15°C în componenţi :

$$ClO_3 = 1/2Cl_2 + 3/2O_2$$

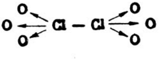
Întrucît alţi oxizi ai clorului Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7 sînt produşi intermediari, este necesar ca hexaoxidul de diclor să fie purificat prin distilare fracţionată, ceea ce este posibil deoarece acesta prezintă cea mai scăzută presiune de vapori dintre toţi oxizii clorului. Disocierea hexaoxidului de diclor este fotosensibilă. Prezintă un spectru continuu de absorbţie în stare lichidă între 2000 şi 6000 Å cu două maxime. O moleculă cu un spectru continuu este de aşteptat să se disocieze. Pe baza reacţiei de disimutaţie rezultă că este o anhidridă mixtă :

$$Cl_2O_6 + 2OH^- = ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$$

Această reacţie ar indica o structură asimetrică :



Pe baza proprietăţilor sale fizice excepţionale, s-a atribuit hexaoxidului de diclor o structură de bipiramidă trigonală legată prin vîrf :



O astfel de moleculă simetrică poate forma cristale cu o structură compactă.

Proprietăți chimice. Hexaoxidul de diclor se disociază termic întîi în monomer, apoi apare ca produs intermediar oxidul de clor și în sfîrșit acesta în clor și oxigen. Reacția globală este :

$$2ClO_3 \rightleftarrows Cl_2 + 3O_2$$

A mai fost studiată reacția hexaoxidului cu fluorul. Se obține ca produs principal fluorura de cloril $FClO_2$. Se consideră că în Cl_2O_6 diamagnetic există cationul cloril ClO_2^+. Hexaoxidul de diclor ar fi un perclorat de cloril (A. Woolf — 1954, H. A. Lehman și G. Krüger — 1953). Reacțiile următoare pledează pentru această ipoteză (M. Schmeisser — —1955) :

$$ClO_2(ClO_4) + HF = ClO_2F + HClO_4$$

$$ClO_2(ClO_4) + NOCl = ClO_2 + 1/2Cl_2 + NOClO_4$$

$$2ClO_2(ClO_4) + CrO_3 = 2ClO_2 + 1/2O_2 + CrO_2(ClO_4)_2$$

În prezența alcoolului explodează chiar la —78°C. De asemenea, explodează în prezența lemnului și a altor substanțe organice.

Heptaoxidul de diclor. Anhidrida acidului percloric (heptaoxidul de diclor Cl_2O_7) a fost descoperită de A. Michael și W. T. Conn (1900) deshidratînd acidul percloric cu anhidridă fosforică. Amestecul realizat la —10°C se distilă lent din cauza exploziei :

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

Se mai poate obține distilînd un amestec de clorat de potasiu (3 părți) cu acid clorosulfonic (5 părți) la circa 75°C și purificînd produsul, prin distilare în vid, de diclorură de pirosulfuril. F. Goodeve și J. Powney (1932) indică pentru cantități sub 1 g aparatura din fig. 48. Acidul percloric 60% este introdus în vasul *1* și concentrat prin distilare în vid. Apa se condensează în vasul *2*. Sub curent de aer care trece prin instalație din tubul cu pentaoxid de difosfor *3*, și iese

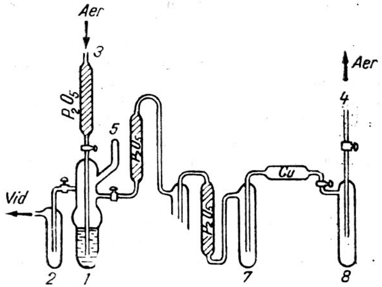


Fig. 48

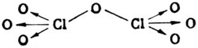
prin robinetul *4*, se lasă să cadă în porțiuni pentaoxid de difosfor din fiola *5* peste acidul percloric după ce în prealabil s-a răcit vasul *1* la — 80°C. Încălzind lent vasul pînă la 15°C heptaoxidul de diclor distilă în vasul *6* în care este răcit la —80°C. Încălzindu-l pe acesta la

15 °C se trece heptaoxidul de diclor în vasul 7. Se distilă apoi fracționat lichidul din vasul 7, trecîndu-l peste fire de cupru care rețin ceilalți oxizi ai clorului și se condensează sub forma unui lichid incolor în vasul 8.

Proprietăți. Acest oxid este anhidrida acidului percloric :

$$H_2O(l) + Cl_2O_7(l) = 2HClO_4(l) \qquad \Delta H = -50{,}5 \text{ kcal}$$

Deși este cel mai stabil oxid al clorului, totuși explodează la încălzire sau prin șocuri. Heptaoxidul de diclor este un lichid uleios care fierbe la circa 82°C și se solidifică la −91,5°C. Masa moleculară determinată crioscopic în oxitriclorura de fosfor corespunde formulei de mai sus. Reacționează violent cu iodul oxidîndu-l la anhidridă iodică. Molecula de heptaoxid de diclor are structura următoare :



cu unghiul $\mathrm{Cl}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{O}} = 128°$, dedus din spectrul C. V. Raman. Dizolvat în tetraclorură de carbon reacționează cu amoniacul formînd perclorat, clorat și clorură de amoniu.

Acidul percloric. Acidul percloric ($HClO_4$) a fost preparat de F. C. J. Stadion în anul 1816, distilînd un amestec de perclorat de potasiu și acid sulfuric. Percloratul fusese obținut ca un reziduu la acțiunea acidului sulfuric asupra cloratului de potasiu. H. E. Roscoe (1862) l-a obținut în stare anhidră pornind de la monohidratul descoperit de G. S. Serullas în anul 1830. Denumirea de acid percloric nu este exactă, întrucît acidul nu conține grupe peroxi.

Preparare. Acidul percloric se formează prin oxidarea acidului hipocloros cu ozon, prin acțiunea luminii solare asupra dioxidului de clor dizolvat în apă și prin acțiunea acidului hexafluorosilicic asupra percloratului de potasiu (R. Caspari — 1893) etc.

Tratînd o soluție concentrată și fierbinte de clorat de potasiu cu un exces de acid hexafluorosilicic are loc reacția :

$$2KClO_3 + H_2[SiF_6] = 2HClO_3 + K_2[SiF_6]$$

Hexafluorosilicatul de potasiu greu solubil se separă prin filtrare. Soluția se concentrează pînă începe să se degaje un fum alb, apoi se distilă într-o retortă pînă tot acidul cloric se descompune după reacția :

$$3HClO_3 = HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$$

Acidul diluat colectat într-un balon, răcit cu apă rece, se concentrează pînă la 72% prin distilare în vid.

Acidul percloric se poate prepara prin acțiunea acidului clorhidric asupra percloratului de sodiu (J. C. Pernert 1946) :

$$NaClO_4 + HCl = NaCl + HClO_4$$

Clorura de sodiu se filtrează, iar acidul clorhidric se evaporă prin încălzire la 135°C. Se obţine o soluţie de acid percloric 95%.

Acidul percloric se mai prepară prin acţiunea acidului sulfuric, în mare exces, asupra percloratului de potasiu. Amestecul se distilă la 100 mm Hg în curent de vapori de apă, prinzînd compusul într-un recipient răcit cu apă şi gheaţă :

$$H_2SO_4 + KClO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

Acidul percloric anhidru se poate prepara distilînd un amestec de acid percloric 72% şi acid sulfuric oleum 20% la 1 mm Hg şi încălzind la 75°C. Prin răcire la −80°C se condensează acidul percloric :

$$HClO_4 \cdot 2H_2O + 2SO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2H_2SO_4$$

Acidul percloric astfel obţinut conţine ca impurităţi acid clorhidric, acid sulfuric şi dioxid de clor care îi conferă o culoare galbenă ce dispare prin barbotare de aer şi rectificare la presiune redusă şi temperatură joasă. Pentru ca prepararea să nu fie periculoasă trebuie să nu vină în contact cu substanţe organice, lemn, cărbune.

Acidul percloric poate fi produs pe cale electrolitică prin oxidarea acidului clorhidric cu anod de platină şi catozi de argint sau cupru. În compartimentul anodic se poate concentra pînă la 20% :

$$4H_2O + HCl \longrightarrow HClO_4 + 8H^+ + 8e^-$$

Evaporarea lichidului respectiv furnizează un acid de 60% folosit în comerţ.

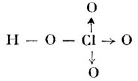
Proprietăţi fizice. Acidul percloric anhidru este un lichid incolor foarte mobil, volatil, care fumegă în aerul umed. Prin fierbere la presiune atmosferică se descompune parţial. Distilatul se colorează în roşu din cauza dioxidului de clor. Au loc probabil procesele următoare :

$$2HClO_4 = Cl_2O_7 + H_2O$$

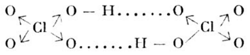
$$2Cl_2O_7 = 4ClO_2 + 3O_2$$

Sub presiune redusă fierbe fără descompunere apreciabilă. Se solidifică la −112°C.

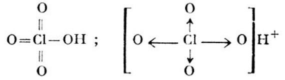
Spectrul C. V. Raman reflectă o structură covalentă cu cei patru atomi de oxigen aranjaţi tetraedric. Prezintă linii ce nu se găsesc pentru ionul ClO_4^- :



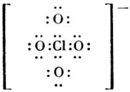
S-a admis că are loc o dimerizare cu formarea unor legături de hidrogen slabe :



K. V. B l o m s t r a n d (1883) l-a formulat în sensul teoriei clasice a valenței cu clor heptavalent, iar actualmente se scrie o formulă cu legături semipolare echivalente, așa cum rezultă din determinările de raze X :



Problema este în sine mai complicată. O formulare a ionului ClO_4^- după G. N. L e w i s este :



În reacția de neutralizare se degajă o cantitate de căldură de 14,25 kcal, ceea ce indică un acid puternic.

Prezintă o conductibilitate electrică atribuită fixării apei care îl transformă în compus ionic. Este suficientă o cantitate de 3% H_2O pentru a apărea linia cea mai puternică a ionului ClO_4^-.

În sistemul acid percloric-apă s-au pus în evidență hidrații $HClO_4 \cdot 3H_2O$, $HClO_4 \cdot 2{,}5\ H_2O$, $HClO_4 \cdot 2H_2O$, $HClO_4 \cdot H_2O$ stabili și $HClO_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$, $HClO_4 \cdot 3H_2O$. nestabili. Monohidratul $HClO_4 \cdot H_2O$ obținut de G. S. S e r u l l a s (1830) este considerat ca un perclorat de oxoniu $(OH_3)\ ClO_4$ analog cu $(NH_4)\ ClO_4$, așa cum rezultă din determinările de raze X și din spectrul în infraroșu (E. B e t h e l l și N. S h e p p a r d — 1953). Căldura de formare din elemente este 19 kcal ceea ce explică stabilitatea sa relativă. Soluția de acid percloric formează un azeotrop cu punct de fierbere 203°C la presiunea atmosferică și compoziția 72,4% $HClO_4$.

Proprietăți chimice. Acidul percloric este foarte stabil în soluție diluată chiar în prezența reducătorilor.

Este un agent oxidant și clorurant energic. Astfel, oxidează sulful, selenul, fosforul, arsenul, antimoniul, fierul, cuprul, zincul. Iodul este oxidat la compusul intermediar $(ClO_4)_3I$ și apoi la anhidridă iodică. Cu acidul azotic s-a pus în evidență perclorații de nitroniu (A. H a n t z s c h — — 1925) :

$$2HClO_4 + NO_3H = (ClO_4)_2\ [N(OH)_3]$$

$$HClO_4 + NO_3H = (ClO_4)\ [NO(OH)_2]$$

Acidul percloric deplasează HCl, HF, HNO_3 și H_2SO_4 din sărurile lor. Oxizii metalici se dizolvă cu formare de perclorați. Sărurile titanului trivalent reduc cantitativ acidul percloric

$$4Ti_2(SO_4)_3 + 4H_2SO_4 + HClO_4 = 8Ti(SO_4)_2 + HCl + 4H_2O$$

Acidul percloric în soluţii foarte concentrate explodează, mai ales în prezenţa unor metale. Se foloseşte la atacul metalelor, oţelurilor şi aliajelor. Pînă la o concentraţie de circa 70% nu oxidează substanţele organice. Soluţiile apoase de acid percloric sînt foarte stabile, nu sînt reduse de hidrogen în stare născîndă, ci se formează percloratul metalului respectiv :

$$Zn + 2HClO_4 = Zn(ClO_4)_2 + H_2$$

Soluţia apoasă de acid percloric este redusă însă de ditionitul de sodiu, clorura de titan (III), clorura de crom (II), iar în soluţie alcalină de hidroxidul de fier (II). Din cauza vitezei de reacţie mică nu este oxidant la rece, cu toate că potenţialul său redox este mare.

Percloraţii. Sărurile acidului percloric se numesc percloraţi şi au formula generală $MClO_4$. Percloraţii se pot obţine prin acţiunea acidului asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor, carbonaţilor, clorurilor şi azotaţilor. Percloraţii de sodiu şi potasiu se obţin din cloraţi prin acţiunea acidului sulfuric sau azotic sau prin acţiunea căldurii.

Condiţiile unei preparări electrolitice din cloruri sînt : concentraţie mare în cloruri, temperatură joasă la anod, aciditate slabă şi densitate mare de curent. Se pare că este vorba de o oxidare anodică, însă nu directă, ci prin intermediul descărcării ionului clorat :

$$2ClO_3^- - 2e^- = (ClO_3)_2$$

$$(ClO_3)_2 + H_2O = HClO_4 + HClO_3$$

Aceste condiţii cît şi reacţiile respective sînt discutabile. Studii mai noi arată că pe cînd electroliza directă a clorurii de sodiu sau clorurii de potasiu dă un randament în perclorat ce nu depăşeşte 50%, în cazul diclorurii de calciu randamentul este de 99% între 24 şi 42°C (A. Izganyskev şi G. Khachaturyan — 1947). Percloraţii se mai pot obţine prin dublu schimb din sulfaţi şi percloratul de bariu.

Percloratul de sodiu se obţine prin electroliza unei soluţii ce conţine clorat de sodiu, perclorat de sodiu, dicromat de sodiu, clorură de sodiu şi acid clorhidric în cantităţi determinate. Anozii celulei sînt din platină, catozii din tablă de oţel cu fante, densitatea de curent 0,27—0,3 A/cm² şi tensiunea în baie de 6,5 V. Temperatura este menţinută la 35°C. În aceste condiţii, soluţia este mult îmbogăţită în perclorat de sodiu. Din cauza higroscopicităţii şi a solubilităţii mari, percloratul de sodiu nu se separă ca atare, ci prin tratare cu clorură de amoniu se transformă în perclorat de amoniu care este greu solubil.

Percloratul de potasiu se prepară din electrolitul de mai sus prin tratare cu clorură de potasiu. Desigur că pentru conducerea electrolizei, separarea şi purificarea compuşilor trebuie luate în considerare multiple amănunte.

Cloratul de potasiu se descompune prin încălzire la 400°C după reacția :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \quad \Delta H = 71 \text{ kcal}$$

Percloratul de potasiu fiind greu solubil se separă de clorură prin introducerea în apă a amestecului rece de perclorat și clorură. Toți perclorații cu excepția percloratului de potasiu cristalizează din soluții apoase ca hidrați. Perclorații sînt mai stabili decît clorații. Descompunerea termică a acestor hidrați are loc după unul din cele două mecanisme :

1) Deshidratare urmată de descompunere în clorură și oxigen :

$$LiClO_4 \cdot 3H_2O = LiClO_4 + 3H_2O$$

$$LiClO_4 = LiCl + 2O_2$$

2) Hidroliză cu formare de acid percloric și oxid sau hidroxid :

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O = 2HClO_4 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$$

Perclorații unor metale cu volum atomic mare (K, Rb, Cs, NH_4) sînt puțin solubili, pe cînd cei ai unor metale cu volum atomic mic sînt mai solubili (Zn, Ni, Co, Cu, Mn).

Clorul acționează asupra percloratului de argint formînd clorură de argint și dioxid de clor :

$$AgClO_4 + Cl_2 = AgCl + 2ClO_2$$

S-au preparat o serie de combinații complexe în care ionul perclorat funcționează ca ligand de exemplu $Na[Fe(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$ etc. Se cunosc deasemenea perclorații unor cationi complecși, de exemplu : $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$; $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$ etc. Se cunoaște percloratul de nitrozil (K. Kruse, B. Drobny, G. Huck, H. Möller — 1949) :

$$NO + NO_2 + 2HClO_4 = 2NO(ClO_4) + H_2O$$

R. Goddard, D. Hughes, K. Ingold (1946) au preparat percloratul de nitril :

$$HClO_4 + HNO_3 = NO_2(ClO_4) + H_2O$$

Percloratul de fluor $FClO_4$ a fost descoperit de H. Rohbach și H. Cady (1947) prin acțiunea fluorului asupra acidului percloric de concentrație corespunzătoare amestecului azeotropic. Au fost preparați și esteri perclorici care au un caracter exploziv excepțional (H. Burton, G. Praill — 1955).

Recunoaștere și determinare. Acidul percloric se poate recunoaște la microscop ca perclorat de potasiu sau rubidiu. Formează cristale mixte cu permanganatul de potasiu. Se poate determina gravimetric ca perclorat de potasiu, perclorat de nitron sau reducîndu-l la Cl^- cu săruri ale titanului trivalent sau ditionit de sodiu. Determinarea volumetrică se face

prin reducere cu triclorură de titan, în prezenţa acidului difenilaminsulfonic drept indicator, în atmosferă inertă.

Întrebuinţări. Percloraţii, puţin mai solubili decît cloraţii, formează amestecuri explozive sensibile la amorsare. Percloratul de potasiu a găsit utilizări largi la fabricarea explozivilor de importanţă militară.

Percloratul de amoniu este un exploziv de siguranţă utilizat în minele cu mult gaz grisu, deoarece dă o temperatură puţin ridicată :

$$2NH_4ClO_4 = 2HCl + N_2 + 3H_2O + 5/2O_2$$

Astăzi aceşti compuşi se folosesc exclusiv la fabricarea explozivilor de siguranţă pentru industria minieră şi a artificiilor în pirotehnie.

Acidul percloric şi percloraţii servesc la polarizarea electrolitică a oţelului, alamei, nichelului, cuprului etc. Acidul este folosit ca un agent pentru tratamentul catodic în depunerea electrolitică a pulberii de cupru. Acidul percloric se utilizează ca un catalizator în acetilarea celulozei. În soluţie diluată este folosit ca reactiv în chimia analitică pentru determinarea gravimetrică a potasiului. Percloraţii de hidrazină, de guanidină sînt explozivi puternici.

Tetraoxidul de clor. Bazîndu-se pe proprietatea percloratului de argint de a se dizolva în dizolvanţi organici inerţi ca de exemplu în eter M. Gomberg (1923) a lăsat să acţioneze iodul asupra unei astfel de soluţii :

$$I_2 + 2Ag\,ClO_4 = 2AgI + 2ClO_4$$

Dacă se adaugă apă soluţiei eterice obţinută după filtrarea iodurii de argint se obţine acidul percloric. Probabil reacţia are loc cu formarea unui produs intermediar $HClO_5$ instabil :

$$2ClO_4 + H_2O = HClO_4 + HClO_5$$

$$2HClO_5 = 2HClO_4 + O_2$$

Soluţia eterică reacţionează cu oxidul de argint (I) formînd percloratul de argint şi cu magneziul, cuprul, zincul, staniul, cadmiul, fierul, bismutul şi argintul formează percloraţii respectivi :

$$4ClO_4 + 2Ag_2O = 4AgClO_4 + O_2$$

O reacţie cu eterul este exclusă, deoarece percloratul de etil în soluţie eterică nu dizolvă metalele respective şi nu reacţionează cu oxidul de argint. Măsurători ebulioscopice indică faptul că este un dimer $(ClO_4)_2$. Compusul nu s-a putut separa în stare pură. Reacţia de mai sus s-ar putea explica prin formarea percloratului de iod $IClO_4$. Radicalul perclorat pare a fi în mod necesar un radical de tip peroxidic al clorului hexavalent $ClO_2(O_2)$.

BROMUL

Simbol: Br; $Z = 35$; Masă atomică 79,909.

Bromul a fost descoperit de A. J. Balard (1826), în apele mame rămase după extragerea clorurii de sodiu din salinele de lîngă Montpellier, bogate în dibromură de magneziu. Numele i-a fost dat datorită mirosului său neplăcut (*bromos* = miros rău). Mai corect s-ar numi dibrom. J. R. Joss l-a obținut în stare lichidă în anul 1824 însă l-a confundat cu selenul, iar J. von Liebig l-a obținut în anul 1826 confundîndu-l cu clorura de iod.

Stare naturală. Din cauza reactivității sale, bromul nu se găsește liber în natură ci sub formă de bromuri. Bromurile însoțesc în concentrație mai mică clorurile și iodurile cu care sînt izomorfe. S-a apreciat că concentrația bromului în scoarța terestră este de 0,001%, în apa de mare de 10—15 ori mai mare și în roci de două ori mai mare. Raportul dintre brom și clor în scoarță este 1 : 150 și în apa mărilor deschise 1 : 300. În Marea Moartă cantitatea de brom este de circa 0,476 g/l. Această cantitate crește cu adîncimea. Cantități mari de brom se găsesc în Marile lacuri sărate din Utah, în lacurile din California, în anumite lacuri din sudul Tunisiei (Zarzis).

În cantitate excepțională se găsește în salinele de la Stassfurt unde s-a depus prin evaporarea unor mări mai vechi și care conțin brom în cantitate de 0,15—0,25% în etajul superior (42 m), adică în zona carnalitei $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$ unde clorul este parțial înlocuit cu bromul. În aceeași regiune, în cantitate mare se mai găsește în zona bischofitei $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ și tachidritei $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$. Bromul se găsește și în unele ape minerale.

Există și combinații insolubile ale bromului de exemplu bromargirită AgBr asociată în cristale mixte cu alte cloruri. Fosforitele conțin brom sub formă de bromoapatită.

Bromul s-a semnalat în cărbune, în fumerolele vulcanice (ca HBr) în plantele marine (alge — *laminaria digittata* 0,8%) și în animalele marine. Colorantul din molusca purpuriferă, renumit din antichitate, nu este decît 6,6′-dibrom-indigo. Se găsește brom în țesuturile animale și vegetale, în sîngele omenesc.

Obținere. La început, bromul s-a extras din apele mame ale unor saline și din cenușa plantelor varech. Apoi s-a extras din depozitele saline ale mărilor închise (Mulhouse, Stassfurt, Zarzis etc.).

În general, metodele de obținere a bromului se bazează pe oxidarea bromului din bromuri, întrucît nu există săruri oxigenate care să furnizeze elementul. Dioxidul de mangan în prezența acidului sulfuric sau numai acidul sulfuric concentrat oxidează bromurile la brom elementar:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Br^- = Br_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$2H^+ + H_2SO_4 + 2Br^- = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Bromul mai poate fi pus în libertate din bromuri prin acţiunea clorului elementar:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

Carnalita brută se dizolvă la cald. Prin răcire se separă clorura de potasiu şi rămîne clorura de magneziu (II) care este mai solubilă. Soluţia este încălzită din nou. În ea se dizolvă o nouă cantitate de carnalită brută, se răceşte, se separă clorura de potasiu etc. După mai multe operaţii se obţine o soluţie („apă mamă") bogată în clorură de magneziu (II) care conţine şi o cantitate mai mare de bromură de magneziu (II). Din bromura de magneziu, bromul se pune în libertate sub acţiunea clorului. Procedeul realizat de A. Frank (1878) şi perfecţionat printre alţii de W. Hüttner (1921) este folosit la Stassfurt. Acesta constă în încălzirea apelor mame cu acid sulfuric şi dioxid de mangan într-o cuvă de grezie sau de granit, prin care trec vapori de apă (fig. 49). Prin acţiunea

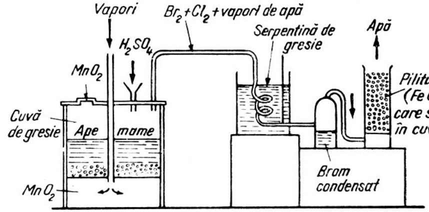


Fig. 49

acidului sulfuric asupra clorurii de mangan (II) se degajă acid clorhidric care este oxidat de clor. Clorul astfel format deplasează bromul din bromura de magneziu. Acesta este antrenat de curentul de vapori de apă, răcit şi condensat într-o serpentină de grezie. Într-un vas care urmează se separă o pătură apoasă şi una de brom. Ultimele resturi de brom sînt reţinute într-un turn în care se formează o sare de fier bivalent şi trivalent:

$$Fe_3Br_8 = 2FeBr_3 \cdot FeBr_2$$

şi o clorură care se poate dizolva în apă şi readuce în cuva de grezie pentru o nouă clorurare. Bromurile de fier bivalent şi trivalent sînt trecute în bromură de potasiu:

$$FeBr_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 + 2KBr$$

În instalaţiile moderne apele bromurate, în prealabil neutralizate, circulă continuu în contracurent cu clorul brut amestecat cu vapori de apă (105°C) sub presiune. O astfel de instalaţie este folosită la Leopoldshall

(fig. 50). Soluția rămasă după extragere se scurge pe la partea inferioară a turnului într-un rezervor special prin care trec vapori de apă și antrenează bromul dizolvat. Acesta este trecut într-un turn și de acolo în refrigerentul de grezie și vasul de grezie. Ceea ce scapă se reține pe pilitură de fier. Materiile organice din apele mame dau naștere unor derivați

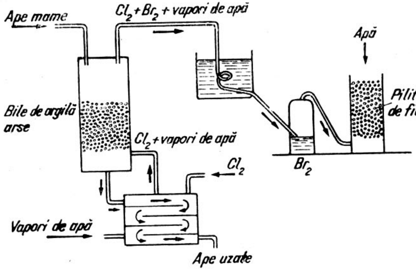


Fig. 50

organici bromurați volatili care contribuie la pierderea unei cantități importante de brom. În Statele Unite se folosește apa de mare pentru extragerea bromului. La instalația Freeport din Texas (Ethyl-Dow Corporation) tot bromul se transformă în dibromură de etil.

Într-o anumită perioadă, bromul din apa de mare era absorbit în carbonatul de sodiu cu care formează cristale mixte de bromură de sodiu și bromat de sodiu, din care se punea în libertate bromul cu acid sulfuric, conform reacțiilor:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

$$3Br_2 + 3CO_3^{2-} = 5\ Br^- + BrO_3^- + 3CO_2$$

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

Apa de mare este acidulată la un *p*H 3,5 cu acid sulfuric pentru a îndepărta dioxidul de carbon. În mediul alcalin al apei de mare brute, bromul trece în compuși. Au loc reacțiile:

$$3Br_2 + 3H_2O = 6H^+ + 5Br^- + BrO_3^-$$

$$Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + H_2O + Cl^-$$

în care se pierde fie clor, care altfel ar servi la oxidare, fie brom. După neutralizarea apelor, acestea se tratează cu un exces de 75—100% clor și bromul pus în libertate se antrenează cu un curent de aer care scoate din soluție 90% din brom.

În locul absorbției în carbonat (inhibată de cantitatea mică de dioxid de carbon din soluția acidă) se amestecă bromul gazos cu dioxid de sulf într-o cameră specială în prezența apei, cînd rezultă un amestec de acid sulfuric și acid bromhidric din care bromul poate fi pus în libertate cu un curent de clor și vapori de apă:

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = 2HBr + H_2SO_4$$

Bromul este apoi condensat și lăsat să reacționeze cu etilena pentru a forma dibrometilena (R. Bock — 1953). Intervenția clorului în a doua etapă poate fi eliminată folosind urme de azotit de butil sau un azotit alcalin în mediu acid, drept catalizator, și oxidînd acidul bromhidric la brom cu oxigen sau aer. Oxidarea se face la temperatura de 0—200°C și presiunea de 1—4 atm (W. A. Harding, S. G. Hindin — 1965).

Pentru separarea bromului din bromuri se poate folosi și metoda electrolitică. O saramură sintetică (2M NaCl și 0,005 M KBr) este supusă electrolizei. Se lucrează cu electrozi de grafit la *p*H 0, la 25°C și cu o densitate de curent de 0,3 A/cm^2. Se poate folosi și o soluție de diclorură de magneziu care conține o cantitate mică de bromură. Se poate scoate tot bromul fără a se atinge potențialul de oxidare al clorului (J. J. Ronco — 1947). La anod se degajă clor care pune în libertate bromul din bromuri.

Pentru obținerea unui brom foarte pur (necesar de exemplu în chimia organică pentru determinarea dublelor legături) se pleacă de la un amestec de bromură și bromat care a fost purificat prin cristalizări repetate pentru a îndepărta complet clorul. Aceste săruri tratate cu acid sulfuric furnizează brom conform reacțiilor:

$$3H_2SO_4 + 5KBr + KBrO_3 = 3K_2SO_4 + 5HBr + HBrO_3$$

$$5HBr + HBrO_3 = 3Br_2 + 3H_2O$$

S-a pus la punct procedeul Deacon de oxidare a acidului bromhidric la brom elementar (M. Mugdon — 1947). Se cunoaște un procedeu de punere în libertate a bromului din saramuri care conțin acid sulfuric prin oxidare cu acid azotic (J. J. Grebe — 1945). Există și procedee de extracție cu petrol, cu tetraclorură de carbon.

Bromul comercial conține ca impurități clor, iod, cianură de iod, tetrabromură și tetraclorură de carbon, cloroform, bromoform, sulfați, oxidibromură de carbon. Distilarea în prezența bromurii de calciu, de fier sau de potasiu care fixează clorul punînd în libertate bromul reduce conținutul în clor la circa 0,3% (L. R. Belohlav — 1964). Substanțele organice rămîn totuși intacte. Se poate face o distilare fracționată cînd clorul trece în primele porțiuni. M. Codell și G. Norwitz (1957) îndepărtează substanțele organice trecîndu-le cu oxigenul printr-un cuptor umplut cu bucăți de cuarț sau sticlă bogată în dioxid de siliciu la 1000°C.

Bromul poate fi uscat în contact cu acidul sulfuric de concentrație mai mare de 60% și conservat în vase de nichel, metal Monel, teflon (tetrafluorură de etil polimerizată) — H a i n e s — 1949. Controlul purității se face prin spectroscopia în infraroșu (R. B. D u v a l l, L. R. K i l e y — 1958).

Proprietăți fizice. Bromul este singurul nemetal lichid la temperatura ordinară. Este colorat în roșu-brun și emite vapori iritanți cu miros neplăcut. Punctul de fierbere al bromului este 58,75° C, iar punctul de topire —7,2° C. Sub formă solidă, bromul are aspectul unor ace roșii-carmin închis cu o oarecare strălucire metalică. Clorul, bromul și iodul solizi sînt izomorfi (ortorombic). Cu raze X s-a stabilit că distanța dintre doi atomi de brom în moleculă este 2,28 Å, pe cînd distanța minimă dintre două molecule este 3,3 Å. Culoarea bromului solid la —252° C este oranj deschis. Nu s-a putut obține brom incolor nici la aceste temperaturi joase. Densitatea bromului la 0° C este 3,19. La încălzire culoarea bromului se închide. Conductibilitatea electrică a bromului lichid a fost explicată ca fiind datorită disocierii heterolitice :

$$Br_2 \rightleftarrows Br^+ + Br^-$$

Absorbția bromului conținut în compusul $BrNO_3$ de către rășinile schimbătoare de cationi, dizolvarea bromului în apă, bromurări sau oxidări cu ajutorul bromului implică existența ionilor de sens opus, fenomen mai puțin marcat decît la iod. De fapt, ionul Br^- se întîlnește polibromurat ca Br_3^-, Br_5^-. Solubilitatea bromului este mică în apă și mare în dizolvanți organici ca disulfură de carbon, tetraclorură de carbon. Această comportare este în acord cu natura covalentă a legăturii din molecula de brom. Totuși bromul este mai solubil în apă decît clorul. La 25°C, 100 g apă dizolvă 3,425 g brom, din care 3,357 g sînt în stare de molecule Br_2.

În stare de vapori, bromul are un miros neplăcut, iritant și o culoare roșie-brună. Densitatea teoretică în raport cu aerul este 5,5149 pentru o moleculă diatomică. S-a găsit experimental o valoare puțin mai mare decît cea teoretică pînă la temperatura de 230°C. Vaporii de brom nu sînt asociați. Bromul se disociază termic prin ridicarea temperaturii :

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br$$

Abia la 900°C gradul de disociere este 0,148% iar la 1550°C este 8,45% (tabelul 30).

Tabelul 30. **Gradul de disociere α al halogenilor, în %**

T, °K	α_F	α_{Cl}	α_{Br}	α_I
800	0,7			0,18
900	2,4			1,0
1000	7,07	0,035	0,23	2,8
1200	33,6	0,23	2,05	13,0
1400	51,1	0,616	4,38	23,0
1500	73,5	1,41	8,45	37,0
1600	93,3	2,88	14,7	51,4

Bromul dizolvă o serie de compuși anorganici mai ales bromuri și cîțiva compuși organici. Unele corpuri dizolvate în brom se găsesc

asociate în molecule duble ($AlBr_3$), altele suferă o asociaţie variabilă ($SbBr_3$, PBr_5 etc.), iar altele nu sînt asociate (CBr_4, CCl_4 etc.) sau nu se dizolvă. Unele săruri dizolvate în brom conduc curentul electric (PBr_5, $SbBr_3$, $AlCl_3$ etc.). Pentaclorura de fosfor se comportă în brom ca o sare, care la electroliză depune clor la catod ceea ce arată că este fără îndoială ionizată. Cu o serie de lichide, în care se dizolvă, bromul formează solvaţi cristalizabili. Cu apa formează un compus de inserţie cu formula $Br_2 \cdot 6\ H_2O$ (A. Bouzat — 1923). O mică cantitate din bromul dizolvat în apă suferă un proces de hidroliză :

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$$

Acizii oxigenaţi micşorează solubilitatea bromului în apă, pe cînd bromurile, clorurile şi ionul amoniu o măresc. Se admite că în nitrobenzen molecula de brom este disociată în ioni Br^+ şi Br^-. Faptul că în eter se formează compuşi de tip oxoniu $(C_2H_4)_2O \cdot Br_2$ şi $(C_2H_4)_2O \cdot Br_3$ este o dovadă în acest sens. În dizolvanţii în care nu există solvaţi, bromul este dizolvat ca o moleculă diatomică. Bromul activ se poate obţine trecînd brom printr-un tub de silice topită la presiunea de 0,1 mm Hg, în care există doi electrozi de fier răciţi, între care se provoacă descărcări electrice (G. M. Schwab — 1934). Viaţa sa este foarte scurtă (10^{-3} s) ca şi a clorului. Se recombină prin şoc atomic pe perete. Recombinarea în fază gazoasă este de un miliard de ori mai puţin eficace, însă în prezenţa unui gaz inert recombinarea se face prin şoc triplu :

$$Br + Br + M = Br_2 + M$$

Activitatea chimică nu se poate studia din cauza vieţii scurte. Bromul atomic se mai obţine prin disociere termică şi prin acţiunea radiaţiilor de lungime de undă convenabilă. Recombinarea se face şi în acest caz prin şoc triplu :

$$Br_2 + h\nu = 2Br$$

$$2Br + M = Br_2 + M$$

Bromul are doi izotopi : ^{79}Br, ^{81}Br, în proporţie de 50,51% şi respectiv 49,49%. Bromul are treisprezece izotopi artificiali. Prin bombardament electric al vaporilor de brom s-au pus în evidenţă speciile Br_2^+, Br^+ şi Br^{2+} (D. Williams, P. Yuster — 1946).

Proprietăţi chimice. Bromul îşi completează configuraţia sa electronică prin captarea unui electron, transformîndu-se în ionul Br^-, atingînd astfel structura kriptonului. Ca donor de electroni în legături coordinative se poate oxida la treptele trei şi cinci. Legăturile bromului sînt semipolare cu caracter mai pronunţat ionic cînd se combină cu elemente electronegative (F_2) sau total ionic cînd bromul este pozitiv Br^+ (bromul în prezenţa apei).

Compușii cunoscuți ai bromului sînt în număr mai redus decît ai clorului. Viteza reacțiilor bromului este mai mică decît a reacțiilor asemănătoare cu clorul.

Bromul nu se combină cu hidrogenul decît prin încălzire la 150°C și în prezența catalizatorilor sau sub acțiunea descărcărilor electrice întreținute. Reacția :

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

nu este bimoleculară, ci doar indică legea conservării maselor sau a volumelor de gaze.

Bromul nu reacționează cu oxigenul ci numai cu ozonul cu care formează dioxid și trioxid de brom. Cu sulful formează S_2Br_2 instabilă, cu selenul și telurul, tetrabromuri.

Reacția bromului cu sulful în prezența apei a fost indicată ca o metodă de preparare a acidului bromhidric (B. R. Dishon, F. Goldschmidt — 1947) :

$$3Br_2 + S + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4 \quad \Delta H = 110 \text{ kcal}$$

Cu fosforul, arsenul și antimoniul pulverizate, bromul se combină violent, formînd tri-(PBr_3, $AsBr_3$, $SbBr_3$) și pentahalogenuri (PBr_5). Carbonul nu se combină direct cu bromul. Grafitul formează cu bromul compuși de inserție. Acești compuși au fost studiați de W. Rüddorff (1941), J. G. Holley (1962), S. Aronson (1963) și alții. S-au pus în evidență compuși bidimensionali de tipul $C_{16}Br$ și compuși tridimensionali de tipul C_8Br. Siliciul și borul dau direct tetrabromură de siliciu și tribromură de bor. Bromul este un agent de oxidare mai slab decît clorul. Bromul deplasează iodul din acidul iodhidric. Hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf care reacționează cu bromul pentru a forma monobromura de sulf :

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

Amoniacul este oxidat de brom la azot.

Acidul bromhidric reacționează cu amoniacul netransformat :

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

În prezența hidrogeno-carbonatului de sodiu, azotiții sînt oxidați la azotați :

$$NaNO_2 + Br_2 + H_2O = NaNO_3 + 2HBr$$

Bromul oxidează sărurile de crom (III) la cromat și cele de mangan (II) la permanganat (în prezența sulfatului de cupru (II) drept catalizator), conform reacțiilor :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16NaOH + 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2MnSO_4 + 16KOH + 5Br_2 = 2KMnO_4 + 10KBr + 2K_2SO_4 + 8H_2O$$

De asemenea sărurile de fier (III) sînt oxidate în soluție alcalină de brom la ferați de culoare roșie-violetă:

$$2FeCl_3 + 3Br_2 + 16KOH = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 6KBr + 8H_2O$$

Bromul reacționează cu metalele. Bromurile astfel formate corespund în general treptei superioare de valență. Potasiul și aluminiul sînt atacate violent la temperatura ordinară. Pulberea de aluminiu, zinc, cupru, antimoniu, introdusă în cantități mici într-o eprubetă cu brom, ușor încălzită, formează bromurile respective:

$$2Al + 3\ Br_2 = 2\ AlBr_3 \qquad \Delta H = 244\ \text{kcal}$$

La o umiditate sub 40 p.p.m. nu atacă nichelul și poate fi transportat în astfel de vase (D. E. Lake, A. A. Gunkler — 1960). Bromul uscat nu atacă sodiul și magneziul. Reacția bromului cu nichelul la diferite temperaturi a fost analizată cu spectrometrul de masă, arătîndu-se că sub 600°C există un strat monomolecular de dibromură de nichel (J. D. McKinley — 1964). Sodiul și magneziul sînt atacate abia la 300°C. Sub acțiunea bromului, aurul trece ușor în tribromură de aur, pe cînd platina nu este atacată.

Bromul atacă iodurile metalice deplasînd iodul și atacă la roșu mulți oxizi formînd bromurile respective. Bromul acționează asupra apei. Reacția este catalizată de lumina solară. Se formează ioni Br^+ care sînt conținuți în HBrO instabil:

$$H_2O + Br_2 = H^+ + Br^- + HBrO$$

$$2HBrO = 2H^+ + 2Br^- + O_2$$

Apariția ionilor Br^+ în echilibrul de disociere ionică a bromului de mai sus este susținut deci de reacția bromului cu apa, însă reacția cu apa este mai complexă deoarece în acest sistem s-au pus în evidență următoarele specii: Br_2, HBrO, HBr, Br_3^-, Br_5^-. C. M. Kelley și H. V. Tartar (1956) au izolat ionul Br^+ precipitînd Br^- printr-o dublă descompunere:

$$(Br^+ + Br^-) + (Ag^+ + R^-) = AgBr + Br{-}R$$

Pentru a fi oxidat la Br^+ sau altă valență superioară, bromul trebuie să reacționeze cu un element mai electronegativ:

$$Br_2 + 3F_2 = 2BrF_3$$

Produsul nu este ionic și nici nu este vorba de un ion Br^+ decît ca rezultat al calculului convențional al legăturilor covalente, deci numărul său de oxidare este ceea ce se numește „mathematical courtesy". Apa de brom oxidează tiosulfatul de sodiu la sulfat analog apei de clor, spre deosebire de iod care îl transformă în tetrationat:

$$4Br_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HBr$$

Bromul reacţionează cu dioxidul de sulf în mod reversibil (spre deosebire de clor):

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HBr$$

Apa de brom oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric, acidul arsenos la acid arsenic şi acidul fosforos la acid fosforic:

$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HBr \quad \Delta H = 54 \text{ kcal}$$

$$As_2O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HBr$$

Bromul reacţionează cu soluţiile diluate de hidroxizi dînd hipobromiţi şi cu soluţiile concentrate dînd bromaţi:

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$$

$$6Br_2 + 6Ba(OH)_2 = 5BaBr_2 + Ba(BrO_3)_2 + 6H_2O$$

În prezenţa ionilor Mn (III), în mediu acid, bromul descompune acidul oxalic cu formare de dioxid de carbon şi acid bromhidric (H. T a u b e — 1948):

$$C_2O_4^{2-} + Br_2 = 2Br^- + 2CO_2$$

De asemenea sînt descompuşi acidul carbonic şi hidrogeno-carbonaţii:

$$NaHCO_3 + Br_2 = HBr + NaBr + CO_2 + 1/2\ O_2$$

Bromul formează compuşi de adiţie cu molecule nesaturate: $COBr_2$. Cu dioxidul de azot formează: $NOBr$, $NOBr_2$ şi $NOBr_3$. El distruge substanţele organice, în special pluta şi cauciucul, decolorează turnesolul, iar soluţia galbenă de indigo se decolorează în prezenţa apei de brom, conform reacţiei:

$$C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2O = 2C_8H_5O_2N$$

În compuşii organici, bromul substituie hidrogenul, cu sau fără distrugerea moleculei. În prezenţa catalizatorilor, reacţiile sînt mai puternice sau accelerate. Astfel, bromul poate înlocui toţi hidrogenii nucleului benzenic şi în prezenţa triclorurii de aluminiu anhidre, elimină toate catenele laterale. Reacţionează cu hidrocarburile etilenice fixînd o moleculă de brom la dubla legătură. Hidrocarburile acetilenice fixează pînă la patru atomi de brom pentru tripla legătură.

Proprietăţi fiziologice. Bromul în stare de vapori este un iritant al ţesuturilor (ochi, gît, nas). În stare lichidă produce arsuri grave. Într-o atmosferă cu 0,05 mg/l moartea survine într-o jumătate de oră. Are şi rol dezinfectant însă este greu de manipulat.

Recunoaştere şi determinare. Bromul poate fi recunoscut după culoare şi miros, cînd se găseşte în cantitate mare. El transformă fluoresceina în eozină de culoare roşie. Fuxina în soluţie acidă se colorează în albastru în prezenţa bromului. Ambele reacţii se pot conduce

şi în prezenţa altor halogeni. Formează cristale microscopice cu anilina: $C_6H_2Br_3NH_2$, uşor de recunoscut. Bromul liber se poate determina utilizînd reacţia de deplasare a iodului din ioduri şi determinarea acestuia cu tiosulfat de sodiu. În această reacţie există pierderi datorită volatilităţii.

Întrebuinţări. Tetraetilplumbul folosit ca detonant lasă un depozit după combustie. Adaosul de dibrometilenă previne formarea acestui depozit. Un amestec de bromură de etil, bromură de metil şi clorobromură de etil serveşte la prepararea soluţiilor incendiare (I. G. M. T i m p s o n — 1945).

Bromul se foloseşte în chimia anorganică şi organică preparativă, iar în laborator ca reactiv de bromurare şi oxidare. Serveşte la prepararea eozinei (tetrabromfluoresceină $C_{20}H_8O_5Br_4$) care este un colorant. A fost folosit la prepararea gazelor lacrimogene ca bromură de benzil, bromacetonă etc. Se mai întrebuinţează la prepararea unor medicamente. Din cantitatea de peste $120 \cdot 10^3$ tone de brom obţinut anual, numai circa 3% se foloseşte ca săruri anorganice. Pe lîngă bromura de etilenă amintită se prepară bromură de metil, de etil şi de brom-clor-propan folosite ca insecticide, datorită acţiunilor puternice şi volatilităţii lor. În domeniul fotografic se foloseşte bromura de potasiu. Bromul lichid se foloseşte în sinteza organică, ca decolorant, pentru purificarea apelor, fiind un bactericid. Datorită densităţii mari a unor compuşi ai bromului (tribrommetan etc.) se folosesc ca lichide manometrice şi la separarea unor minerale. Bromclormetanul sau brometanul serveşte la stingerea incendiilor. Adăugînd tetrabrombutan, pentabromclorciclohexan etc. unor materiale plastice ca polistirenul, acestea nu ard.

COMBINAŢIILE BROMULUI CU HIDROGENUL

Acidul bromhidric. Acidul bromhidric a fost descoperit de A. J. B a l a r d (1826) o dată cu descoperirea bromului. Se găseşte în rocile eruptive şi se transformă uşor în bromuri. A fost recunoscut în fumerolele unor vulcani. Sub formă de bromuri se găseşte în apa mărilor sau a lacurilor închise. Salinele de la Stassfurt conţin brom în zona bischofitei $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (0,467%), a tachidritei $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ (0,438%), a carnalitei $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (0,356%). În S.U.A. (statele Michigan, Virginia, Ohio) s-au găsit săruri care conţin brom. Un mare număr de izvoare minerale conţin brom (Badesole-Austria, Rabka-Polonia, Insula Thermia-Grecia etc.). Cele mai importante minerale sînt bromura de argint (bromargirit), embolita Ag (Br, Cl) şi iodembolita Ag (Cl, Br, I).

Preparare. Metodele de preparare a acidului bromhidric se pot grupa în metode de sinteză, de deplasare a ionului din bromuri în mediu acid şi de reducere a bromului la bromuri urmată de deplasarea bromului.

1) Acidul bromhidric a putut fi obţinut prin sinteză directă în stare gazoasă. Se trece un curent de hidrogen încărcat cu vapori de brom

(obținut prin barbotarea hidrogenului în bromul lichid) printr-un tub ce conține burete de platină sau o spirală de platină încălzită electric (fig. 51). Se stabilește un echilibru deoarece platina catalizează și reacția de descompunere a acidului bromhidric. Piatra ponce, cărbunele de lemn la 600°C, cărbunele de lemn impregnat cu oxid de fier (III) la 500°C, lumina

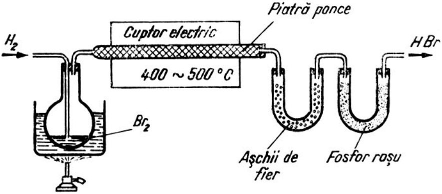


Fig. 51

și descărcările electrice accelerează reacția. Prin condensarea gazelor care conțin (după arderea excesului de hidrogen cu aer) acid bromhidric gazos și vapori de apă se obține acidul:

$$Br_2 + H_2 = 2HBr \qquad \Delta H = 2{\cdot}12 \text{ kcal}$$

Bromul nereacționat se poate reține cu fosfor roșu așezat într-un tub în formă de U. J. A. Christiansen (1919), K. F. Herzfeld (1919) și M. Polanyi (1920) au dat următorul mecanism de reacție:

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br$$
$$Br + H_2 \rightleftarrows HBBr + H$$
$$H + Br_2 \rightleftarrows HBr + Br$$
$$H + HBr \rightleftarrows H_2 + Br$$
$$2Br \rightleftarrows Br_2 \text{ etc.}$$

La lumină solară, randamentul cuantic este slab (10^{-2}). Abia la 190—200°C efectul catalitic al luminii devine apreciabil. Deoarece spectrul de absorbție al bromului conține o bandă la 5107 Å, echivalentă cu 55,9 kcal și energia de disociere a moleculei de brom este 47 kcal înseamnă că efectul primar al radiației este disocierea moleculei într-un atom de brom activ și unul inactiv. Reacția cu hidrogenul este endotermă:

$$Br + H_2 = HBr + H \qquad \Delta H = 1700 \text{ cal}$$

Randamentul va fi slab, atomii de brom se regrupează în molecule în timpul șocului lor triplu cu o moleculă inactivă. O altă bandă din spectrul de absorbție de la 5650 Å ce corespunde la 50 kcal este practic inutili-

zată. Banda fiind discontinuă înseamnă că molecula Br_2 rămîne activată Br_2^*. Șocul cu o moleculă inactivă poate da 2 atomi de brom în stare fundamentală care nu reacționează cu hidrogenul din aceleași considerente :

$$Br_2^* + M = 2Br \qquad \Delta H = 3 \text{ kcal}$$

2) Bromurile pot fi tratate cu acizi nevolatili pentru obținerea acidului bromhidric. Are loc deplasarea bromului. Acidul sulfuric concentrat ($d = 1,4$) oxidează acidul bromhidric la brom. În cazul în care acidul sulfuric este diluat se folosesc bromuri alcalino-pămîntoase pentru a rezulta compuși insolubili :

$$BaBr_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HBr$$

Cînd se folosește o bromură alcalină este indicat acidul fosforic, întrucît acesta nu are acțiune oxidantă.

3) Pentru obținerea acidului bromhidric în soluție apoasă, sînt indicați o serie de reducători, dintre care fac parte : hipofosfiții, hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf, acidul iodhidric, tiosulfatul de sodiu cu care au loc reacțiile :

$$H_2PO_2^- + 2Br_2 + 2H_2O = 4Br^- + PO_4^{3-} + 6H^+$$

$$Br_2 + H_2S = 2H^+ + 2Br^- + S$$

$$2HI + Br_2 = 2HBr + I_2$$

Cu tiosulfatul de sodiu reacția are loc în două faze :

$$Na_2S_2O_3 + 2H^+ = S + H_2O + SO_2 + 2Na^+$$

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 4H^+ + 2Br^- + SO_4^{2-}$$

Realizarea practică a reacției cu hidrogen sulfurat se obține producîndu-l pe acesta într-un aparat Kipp și trecîndu-l printr-un vas spălător ce conține brom acoperit cu un strat subțire de apă. Purificarea acidului bromhidric gazos se face trecîndu-l printr-o suspensie de fosfor roșu în acid bromhidric sau bromură de potasiu și printr-un tub în U umplut cu un terci de sticlă cu fosfor roșu pentru reținerea vaporilor de brom antrenați.

4) Multe substanțe organice pot fi folosite pentru obținerea unui curent de acid bromhidric : parafina, naftalina, tetralina, antracenul, benzenul etc. Cu naftalină reacția se scrie :

$$C_{10}H_8 + Br_2 = C_{10}H_7Br + HBr$$

Inconvenientul este că numai jumătate din brom trece în acid bromhidric.

5) Cea mai indicată metodă de preparare a acidului bromhidric se bazează pe hidroliza tribromurii de fosfor. Reacțiile care au loc, cînd se folosește apă de brom și fosfor roșu, sînt următoarele :

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$

$$2PBr_3 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HBr$$

Inconvenientul este că prin disproporționarea acidului fosforos se formează fosfina care impurifică acidul bromhidric:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Pentru acest motiv se lucrează cu un exces de brom spre a se forma pentabromura de fosfor care hidrolizează astfel:

$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

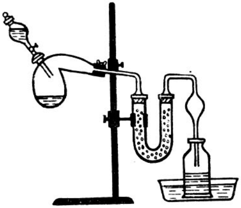


Fig. 52

O instalație simplă este dată în fig. 52. În retortă se introduce fosforul roșu și apa distilată. Pentru moderarea reacției se amestecă totul cu nisip și se acoperă cu un strat de nisip. Tubul în U conține un terci de piatră ponce și fosfor roșu cu puțină apă. Aparatura este legată prin șlifuri sau dopuri de plută parafinată. În aparatura răcită cu gheață se introduce brom, picătură cu picătură. La sfîrșit se încălzește retorta pe o baie de apă pentru a distila acidul bromhidric.

6) O soluție de acid bromhidric se mai poate obține și prin acțiunea apei de brom asupra sulfurii de bariu:

$$BaS + 4H_2O + 4Br_2 = BaSO_4 + 8HBr$$

După filtrarea sulfatului de bariu care rezultă din reacție se distilă soluția apoasă a acidului.

T. Goldschmidt și Dishon (1911) au stabilit un procedeu de obținere a unei soluții de acid bromhidric pornind direct de la monobromură de sulf S_2Br_2. Amestecul de brom și sulf este trecut în bromură. Aceasta acționează asupra apei. Distilînd lichidul se poate separa acidul bromhidric.

Impuritățile acidului bromhidric sînt: vaporii de apă și bromul. Bromul este reținut de o pastă formată din fosfor roșu și apă sau acid bromhidric făcută permeabilă cu bucăți de tuburi de sticlă. Apa se reține pe bromură de calciu topită, alumină sau gel de silice (B. E. Warren—1911). Restul impurităților se rețin prin condensare fracționată cu zăpadă carbonică.

Proprietăți fizice. La temperatura ordinară acidul bromhidric este un gaz incolor care fumegă la aerul umed și are un miros înțepător și sufocant. Prin răcire se condensează dînd un lichid incolor care fierbe la $-6{,}7°$ C. Prin răcire și mai puternică se solidifică formînd cristale incolore care se topesc la $-88{,}5°$ C. În stare solidă există trei forme cristaline distincte. Măsurători de densitate și de presiune de vapori arată că acidul bromhidric lichid nu este asociat. Lichidul pur ca și gazul nu sînt

conductibili. Densitatea acidului bromhidric gazos în condiții standard este 3,6445. Măsurătorile de densitate nu reflectă disocierea acidului bromhidric, deoarece în echilibrul respectiv nu variază numărul de molecule :

$$2HBr \rightleftarrows Br_2 + H_2$$

Procentul de disociere a acidului bromhidric în elemente la 325°C este $3.5 \cdot 10^{-3}\%$. Acesta este de circa 1000 ori mai mare decît al acidului clorhidric la aceeași temperatură. Momentul de dipol al acidului bromhidric este $\mu = 0,76$ D. Distanța interatomică este de 1,43 Å, ceea ce corespunde la o legătură cu 11% caracter ionic.

Acidul bromhidric dizolvă în orice proporție o serie de substanțe ca dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, acidul clorhidric și disulfura de carbon. Oxitriclorura de fosfor și bromurile se dizolvă formînd soluții conductibile din punct de vedere electric. Acidul bromhidric dizolvă multe substanțe organice. Acidul bromhidric este foarte solubil în apă. Un volum de apă dizolvă la 0°C peste 600 volume de acid, majoritatea găsindu-se sub formă de ioni H^+ și Br^- solvatați. Solubilitatea nu urmează legea lui Henry din cauza ionizării acidului și a formării de hidrați. Căldura de diluare crește cu scăderea concentrației atingînd valoarea limită la 19,9 kcal, cînd o moleculă de acid este diluată de peste 500 molecule apă.

În sistemul acid bromhidric-apă s-a dovedit prin analiză termică faptul că există următorii hidrați : $HBr \cdot 6\,H_2O$ care se descompune la −88,2°C, $HBr \cdot 4\,H_2O$ care se topește la −55,8°C, $HBr \cdot 3\,H_2O$ care se descompune la −47,9°C, $HBr \cdot 2\,H_2O$ cu punct de topire −11,3°C și $HBr \cdot H_2O$ care se descompune la −3,3° C (G. Vuillard — 1958).

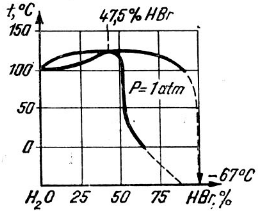


Fig. 53

Tabelul 31. **Conductibilitatea molară a acidului bromhidric la 25°C**

Volumul	λ_v	Volumul	λ_v
2	364	64	402
4	377	128	405
8	385	256	405
16	391	512	406
32	398	1024	405

Curba de fierbere și de ceață a amestecului binar de acid bromhidric și apă arată că ele au un maxim comun cu o tangentă orizontală conform teoriei lui D. P. Konowalow care corespunde la 126°C și la 47,5% HBr (fig. 53). Este vorba de un azeotrop. Acidul bromhidric dizolvat în apă este puternic ionizat, cel puțin cît acidul clorhidric, cum rezultă din conductibilitatea sa molară (tabelul 31).

Proprietăți chimice. Acidul bromhidric gazos se disociază începînd de la 700°C după reacția:

$$2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$$

Fracțiunea de gaz disociată este 1,08% la 1222°C, ceea ce arată că acidul bromhidric se comportă intermediar între acidul clorhidric și acidul iodhidric.

Acidul bromhidric gazos reacționează violent cu fluorul (în exces de fluor se formează BrF_3) și cu oxigenul (în prezența urmelor de apă și a luminii) conform reacțiilor:

$$2HBr + F_2 \rightleftarrows 2HF + Br_2$$

$$4HBr + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Br_2$$

Acidul bromhidric gazos este oxidat de acidul azotic și sulfuric concentrați și reacționează cu pentaoxidul de difosfor, motiv pentru care ultimele substanțe nu pot fi folosite la deshidratarea lui:

$$H_2SO_4 + 2HBr \rightleftarrows SO_2 + Br_2 + 2H_2O$$

$$P_2O_5 + 3HBr \rightleftarrows POBr_3 + H_3PO_4$$

Acidul bromhidric gazos și uscat nu atacă metalele (pătură de bromură protectoare), cel obișnuit le atacă aproape pe toate la o temperatură anumită. Analog se comportă față de oxizi, sulfuri etc. Acidul bromhidric gazos adiționează amoniacul, numai atunci cînd nu este riguros uscat, formînd bromura de amoniu. La fel reacționează cu hidrogenul fosforat formînd bromură de fosfoniu. Reacționează cu hidrocarburile etilenice (conform regulii lui V. V. Markownikov) și cu cele acetilenice, în ambele cazuri în prezență de catalizatori. În soluție apoasă, acidul bromhidric este puternic disociat în ioni:

$$HBr \rightleftarrows H^+ + Br^-$$

asemănîndu-se cu acidul clorhidric. Reacționează mai violent cu metalele mai electropozitive decît hidrogenul, cu oxizii, sulfurile, sărurile oxigenate etc. Acidul bromhidric reacționează cu borul formînd tribromură de bor, cu siliciul formînd tetrabromură sau siliciubromoform:

$$2B + 6HBr = 2BBr_3 + 3H_2$$

$$Si + 4HBr = SiBr_4 + 2H_2$$

$$Si + 3HBr = SiHBr_3 + H_2$$

Fiind mai instabil decît acidul bromhidric atacă mai violent zincul, plumbul, magneziul, fierul etc., formînd săruri și degajînd hidrogen:

$$Zn + 2HBr = ZnBr_2 + H_2$$

Acidul bromhidric este oxidat de un mare număr de oxidanţi : dioxidul de mangan, acid sulfuric concentrat, acid azotic, bromic, iodic, percloric, permanganaţii, acidul cromic, apa oxigenată etc. :

$$MnO_2 + 4HBr \rightleftarrows MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$

$$H_2O_2 + 2Br^- + 2H^+ = 2H_2O + Br_2$$

Fiind un monoacid fomează un singur fel de săruri MBr, numite bromuri. Bromurile se obţin prin acţiunea bromului asupra metalelor (alcaline, Sb, Sn şi lent asupra Al, Bi, Fe, Hg). Bromul acţionează asupra hidroxizilor (alcalini şi alcalino-pămîntoşi), asupra carbonaţilor :

$$CaCO_3 + Br_2 = CaBr_2 + CO_2 + 1/2\ O_2$$

Spre a reacţiona cu unii oxizi este necesar să se ridice temperatura adăugînd un reducător care captează oxigen (C, CO, P, S_2Br_2, CS_2)

$$Al_2O_3 + 3Br_2 + 3C = 2AlBr_3 + 3CO$$

Se mai pot obţine bromuri prin acţiunea acidului bromhidric asupra metalelor, oxizilor, sulfiţilor, prin descompunerea bromaţilor.

Bromurile metalice sînt în general solide, cristaline, uşor fuzibile. Tribromura de aluminiu este lichidă la 90°C. Bromurile de germaniu (IV), staniu (IV) şi titan (IV) se topesc la 26, 33 şi respectiv 40°C, ceea ce reflectă o reţea moleculară. Culoarea, solubilitatea şi fuzibilitatea bromurilor sînt intermediare între acelea ale clorurilor şi iodurilor. Greu solubilă este bromura de plumb (II) iar insolubile sînt bromura de mercur (I) şi cea de argint. În ultima vreme s-au cercetat bromurile ($ReBr_3$ $ReBr_4$, $ReBr_5$) şi oxibromurile reniului ($ReOBr_4$, ReO_3Br) (R. Colton — 1962). S-au obţinut de asemenea tetrafluorobromaţii unor metale alcaline ca de exemplu $CsBrF_4$ (H. Bode, E. Klesper — 1961). Bromurile metalelor alcaline se topesc în jurul temperaturii de 700° C. În soluţie, clorul şi iodul acţionează asupra ionilor de brom conform echilibrelor :

$$Cl_2 + 2Br^- \rightleftarrows 2Cl^- + Br_2 \qquad K_{25°} = 10^{-10} \qquad \Delta H = -7,3 \text{ kcal}$$

$$I_2 + 2Br^- \rightleftarrows 2I^- + Br_2 \qquad K_{25°} = 10^{-16} \qquad \Delta H = 37,8 \text{ kcal}$$

ceea ce explică faptul că clorul deplasează bromul din bromuri, iar iodul este fără acţiune. Hidracizii acţionează invers, acidul iodhidric deplasează net acidul bromhidric :

$$KBr + HI = HBr + KI \qquad \Delta H = -3 \text{ kcal}$$

$$KBr + HCl = HBr + KCl \qquad \Delta H = 3,7 \text{ kcal}$$

Ionii de brom au o puternică tendinţă de a forma combinaţii complexe sau produşi de adiţie atît cu metale de tranziţie cît şi cu elemente reprezentative : $M[SbBr_6]$, $SbBr_5 \cdot 2\,MBr$, $M_2[ZnBr_4]$, $M[CuBr_3]$, $M_2[CuBr_4]$, $M[HgBr_3]$, $M_2[HgBr_4]$, $M_2[PbBr_6]$ etc. În combinaţiile manganului, fierului, cobaltului, zincului, nichelului de tipul $(R_4N)_2MBr_4$, atomii de ha-

logen ocupă vîrfurile unui tetraedru regulat (A. Sabatini și L. Sacconi — 1964). Compușii cu cupru au o structură de tetraedru deformat (B. Morosin, K. Lawson — 1964).

Bromul se dizolvă în acid bromhidric formînd HBr_3 și în bromuri formînd polibromuri.

Recunoaștere și determinare. Bromura de argint este un precipitat galben insolubil în acid azotic și solubil în amoniac. Se pot doza volumetric bromurile cu azotat de argint în prezența cromatului de potasiu ca indicator (Mohr). În procedeul lui J. Volhard se folosește un exces de azotat de argint, care se retitrează cu sulfocianura de amoniu în prezența unei săruri de fier (III) ca indicator. Ionul brom se poate pune în evidență prin testul cu fluoresceină (H. Babigny — 1897 și F. L. Hahn — 1933) cînd se formează tetrabrom-fluoresceină (eozină) roșie. Reacția de oxidare a iodului la iodat de către permanganatul de potasiu este catalizată de ionul brom (M. J. Fishman, M. W. Skougstad — 1963).

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE BROMULUI

Se cunosc astăzi cu siguranță trei oxizi ai bromului: Br_2O, BrO_2 și BrO_3, considerat altă dată Br_3O_8. Bromul mai formează acizi oxigenați. Acidul hipobromos HBrO, acidul bromos $HBrO_2$ și acidul bromic $HBrO_3$ există în soluție ca și sărurile lor. Bromații sînt mai stabili decît toate celelalte săruri oxigenate ale bromului (tabelul 32). În general, combinațiile oxigenate ale bromului sînt mai greu de preparat decît ale clorului.

Tabelul 32. **Compușii principali ai bromului**

Gradul de oxidare	Oxizi	Acizi	Săruri
+1	Br_2O demioxid de brom anhidridă hipobromoasă	(HBrO) ⟶ acid monooxobromic (acid hipobromos)	bromați (I) sau hipobromiți NaBrO
+2	necunoscut	—	—
+3	necunoscut	necunoscut	bromați (III) sau bromiți $NaBrO_2$
+4	BrO_2 dioxid de brom	—	—
+5	necunoscut	($HBrO_3$) ⟶ acid trioxobromic (III) acid bromic	Bromați (V) $NaBrO_3$
	Br_3O_8? „peroxid" de brom		
+6	BrO_3 trioxid de brom	—	—
+7	necunoscut	necunoscut	necunoscut

Stabilitatea iodului heptavalent se datorește electronegativității sale reduse, pe cînd în cazul clorului, valența șapte în perclorați se datorește factorului de repulsie al dublei legături. Întrucît bromul este intermediar ca electronegativitate și ca repulsie a dublei legături între clor și iod nu există o forță suficientă să stabilizeze valența șapte în perbromați (R. de C. Ferreira — 1950).

Oxidul de dibrom. E. Zintl și G. Rienäcker (1930) au adus dovezi incontestabile în favoarea existenței oxidului de dibrom Br_2O.

Preparare. E. Zintl și G. Rienäcker au transpus la brom metoda de obținere a anhidridei hipocloroase:

$$2Br_2 + 2HgO = HgBr_2 \cdot HgO + Br_2O$$

P. Pierron (1938) a arătat că reacția este mai complexă. Cu tetraclorură de carbon ca mediu de reacție se obține o soluție de 50% Br_2O (H. I. Schumacker).

Monoxidul de dibrom pur se obține disociind termic dioxidul de brom în vid. Prin sublimare fracționată se îndepărtează bromul elementar.

Formula compusului s-a stabilit pe cale crioscopică și pe cale chimică. Trecînd amestecul gazos prin hidroxid de sodiu se formează o cantitate mai mare de hipobromit decît ar corespunde bromului întrebuințat, dacă acesta se presupune în stare liberă:

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$$

$$Br_2O + 2NaOH = 2NaBrO + H_2O$$

Proprietăți. Oxidul de dibrom este un lichid brun închis. Se solidifică la —17,5°C și sublimă înainte de a se descompune, fără a i se putea atinge punctul de fierbere la temperatura obișnuită. Se conservă sub —40°C la întuneric sau în tetraclorură de carbon în care se dizolvă cu culoare verde și cu care reacționează după un timp îndelungat chiar la rece (0°C):

$$Br_2O + CCl_4 = COCl_2 + Br_2 + Cl_2$$

Cu o soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu formează cantitativ hipobromitul respectiv la rece (0°C):

$$2KOH + Br_2O = 2KBrO + H_2O$$

Are o acțiune oxidantă și bromurantă ca și bromul. Oxidează cantitativ iodurile la iod elementar.

Acidul hipobromos. Atît acidul hipobromos HBrO cît și sărurile sale au fost descoperite de A. J. Balard (1826—1835).

Preparare. Tendința bromului de a hidroliza este mai mică decît a clorului. Deci concentrația acidului hipobromos în apă este mai mică decît a acidului hipocloros:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBrO + HBr$$

Se poate prepara prin agitarea unei suspensii de oxid galben de mercur (A. J. Balard — 1821), oxid de argint, azotat (Spiller — 1859), sulfat sau acetat de argint (G. Sourisseau — 1951) cu brom. Au loc reacțiile :

$$2Br_2 + 2HgO + H_2O = 2HBrO + HgBr_2 \cdot HgO$$

$$Br_2 + AgR + H_2O = AgBr + HBrO + HR$$

Soluția nu se poate concentra peste 6—7% HBrO.

Acidul rezultă ca urmare a unui proces de hidroliză a bromului cu ionii apei, la care se mai adaugă și formarea unor ioni de polibromuri, în exces de brom :

$$Br^+ + Br^- + H^+ + OH^- \rightleftarrows HBrO + H^+ + Br^-$$

$$nBr_2 + Br^- \rightleftarrows Br^-_{2n+1}$$

Prin distilare între 10 și 12 mm Hg la 30°C se obține un lichid de culoare galbenă pal care prin încălzire se descompune.

Acidul hipobromos se mai formează prin hidroliza unor combinații ale bromului ca cianat de brom sau prin oxidarea bromului de exemplu cu azida de sodiu (D. A. Spencer — 1925) :

$$BrCNO + H_2O = HCNO + HBrO$$

$$NaN_3 + Br_2 + H_2O = NaBr + HN_3 + HBrO$$

Proprietăți. Acidul hipobromos este un acid mai slab decît acidul carbonic, așa cum rezultă din constanta sa de disociere la 20°C, $K = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$ (M. L. Josien și G. Sourisseau — 1950). Fiind un compus instabil, înseamnă că are proprietăți oxidante remarcabile. Cînd este concentrat și ușor încălzit se descompune cu degajare de brom și oxigen :

$$2HBrO = 2Br^- + 2H^+ + O_2$$

$$HBrO + HBr = Br_2 + H_2O$$

La întuneric are loc o reacție de disproporționare cu formare de bromat :

$$5HBrO = 2Br_2 + HBrO_3 + 2H_2O$$

Reacțiile de descompunere depind de potențialele de oxido-reducere, de mediul respectiv, de catalizatori. S-a admis chiar că la aceste transformări participă acidul bromos (F. Pollak, E. Doktor — 1931) Acidul hipobromos acționează ca oxidant în mediu alcalin, ca bromurant în mediu acid, mai ales în prezența sărurilor de argint sau plumb care elimină ionii reducători Br^- (D. H. Derbyshire, W. A. Waters — 1949). Potențialul de oxido-reducere în mediu acid este $E_0 = 1{,}59$ V :

$$HBrO + H^+ + e^- = 1/2\ Br_2 + H_2O$$

iar în mediu alcalin este $E_0 = 0{,}76$ V și corespunde reacției :

$$BrO^- + H_2O + 2e^- = 2HO^- + Br^-$$

Ultima reacție indică faptul că acidul hipobromos se poate formula Br(OH) (ca bază) pe lîngă formularea HBrO (ca acid). Altfel spus, în soluție există ionul Br^+ sau $[H_2OBr]^+$ rezultat în una din reacțiile :

$$H_3O^+ + HBrO = Br^+ + 2H_2O$$

$$HBrO + H_3O^+ = H_2OBr^+ + H_2O$$

Aceste considerații se verifică prin comportarea acidului hipobromos față de acidul maleic, benzen, acid benzoic, fenol pe care îi bromurează și față de compușii etilenici la care se adiționează integral la dubla legătură ca o grupă HO^- și un ion Br^+.

Caracterul oxidant îl indică drept decolorant energic al multor substanțe. Ureea este oxidată complet de o soluție de acid hipobromos :

$$CO(NH_2)_2 + 3NaBrO = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr$$

Hipobromiții. Fiind un monoacid, acidul hipobromos formează săruri de tipul MBrO numite hipobromiți. Conversia bromului în hipobromiți are loc cînd se lasă să reacționeze bromul la o temperatură sub 0°C cu o soluție de hidroxid alcalin :

$$Br_2 + 2HO^- = BrO^- + Br^- + H_2O$$

Hipobromitul de sodiu formează următorii hidrați :

$NaBrO \cdot 5\ H_2O$, $NaBrO \cdot 7\ H_2O$ și $KBrO \cdot 3\ H_2O$ (R. Scholder și K. Kraus — 1952).

Hipobromiții se pot obține prin electroliza la rece a bromurilor. Bromul care se formează la anod reacționează cu hidroxidul care se formează la catod în lipsa unei diafragme care să separe cele două compartimente. Reducerea la catod se evită adăugînd cromat alcalin. Ridicarea temperaturii accelerează producerea bromatului. Hipobromiții se mai pot obține oxidînd bromurile cu hipocloriți sau cu acid clorhidric. La cald, hipobromiții suferă un proces de oxido-reducere :

$$3NaBrO = NaBrO_3 + 2NaBr$$

Soluțiile lor sînt totdeauna alcaline din cauza unui proces de hidroliză. Au un caracter puternic oxidant. Astfel reacționează cu apa oxigenată cantitativ :

$$H_2O_2 + NaBrO = NaBr + H_2O + O_2$$

Amoniacul este oxidat la azot elementar, conform reacției :

$$3NaBrO + 2NH_3 = 3NaBr + 3H_2O + N_2$$

Hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf, sulfurile și sulfiții la sulfați :

$$4NaBrO + Na_2S = Na_2SO_4 + 4NaBr$$

$$2HBrO + SO_3^{2-} = Br_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

Arseniţii sînt oxidaţi de hipobromiţi la arsenaţi conform reacţiei :

$$2BrO^- + As_2O_3 = As_2O_5 + 2Br^-$$

Hipobromiţii oxidează sărurile de fier (II) la hidroxid de fier (III), cele de mangan (II) la dioxid de mangan hidratat sau la permanganat în prezenţa sărurilor de cupru drept catalizator :

$$BrO^- + 2Fe(OH)_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3 + Br^-$$

Hipobromiţii acţionează asupra substanţelor organice oxidîndu-le sau bromurîndu-le. Astfel formiaţii şi oxalaţii sînt descompuşi de o soluţie alcalină de brom :

$$HCO_2K + Br_2 + KOH = 2KBr + CO_2 + H_2O$$

Hipobromiţii pun iodul în libertate din iodura de potasiu, reacţie pe care o dau şi bromaţii. Hipobromiţii lipsiţi de hidroxizi dau cu sulfatul de cupru un sulfat bazic verde, pe cînd bromaţii nu dau această reacţie. Hipobromiţii sînt folosiţi pe scară foarte redusă ca oxidanţi şi decoloranţi.

Acidul bromos. Acidul bromos $HBrO_2$ nu este cunoscut. Sărurile acidului bromos numite bromiţi se pare că totuşi există.

Hipobromiţii descompun ureea şi sărurile de amoniu instantaneu, pe cînd hipocloriţii au o acţiune lentă. Bromaţii şi acidul arsenos în mediu alcalin la rece nu acţionează de loc asupra ureei şi sărurilor de amoniu.

Cu o soluţie de brom în hidroxizi alcalini se pot pune în evidenţă cei trei oxidanţi : hipobromiţi, bromiţi şi bromaţi. Ureea distruge hipobromitul format însă soluţia rămasă reacţionează la rece cu acidul arsenos. Această comportare indică prezenţa altui oxidant în soluţia hipobromiţilor (bromiţi). Dacă se separă ionii Br^- ce provin din hipobromit cu azotat de argint şi se titrează oxigenul din compusul intermediar cu acid arsenos în mediu alcalin la rece, se găseşte raportul Br : O = 1 : 2. Acest raport demonstrează existenţa bromiţilor în soluţie. Procesul de descompunere a hipobromiţilor poate fi formulat astfel :

$$2MBrO = MBrO_2 + MBr \quad (1)$$

$$MBrO_2 + MBrO = MBrO_3 + MBr \quad (2)$$

$$3MBrO_2 = 2MBrO_3 + MBr \quad (3)$$

Transformarea hipobromiţilor în bromaţi trece printr-un maxim. Aceasta se explică în felul următor : se scriu vitezele de reacţie pentru cele trei procese :

$$v_1 = k_1 c^2_{MBrO}$$

$$v_2 = k_2 c_{MBrO}\, c_{MBrO_2} \text{ şi}$$

$$v_3 = k_3 c^3_{MBrO_2}$$

Dacă reacția (2) este un proces secundar atunci $v_1 = v_2$ în momentul cînd viteza este maximă și $c_{MBrO}/c_{MBrO_2} = K$, ceea ce se constată experimental. La început viteza reacției (1) este mai mare. Crește concentrația bromiților $MBrO_2$. Apoi crește viteza reacțiilor (2) și (3) pînă cînd viteza de formare a bromatului este egală cu a bromitului care apoi scade continuu. Reacții de schimb ale bromului în sistemul $Br^- - BrO_3^- - HBrO$ folosind ca trasor $Na^{82}Br$ sugerează trei procese cu participarea acidului bromos (R. H. Betts, A. W. Mackenzie — 1951)

$$HBr + HBrO_3 = HBrO_2 + HBrO$$

$$HBr + HBrO_2 = 2HBrO$$

$$HBrO + HBr = Br_2 + H_2O$$

R. Kircher și R. Periat (1959) au tratat o suspensie de hidroxid de bariu (II) cu apă de brom. Hipobromitul format se descompune conform reacției :

$$2Ba(BrO)_2 = BaBr_2 + Ba(BrO_2)_2$$

Din amestec se separă (prin răcire la —5°C după tratare cu hidroxid de amoniu care reduce excesul de hipobromit) bromatul prin filtrare în vid la 30°C și se concentrează. Răcind la 0°C se separă $Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$ cristalin. Analog se pot prepara bromiții de sodiu, litiu, potasiu și calciu.

Dioxidul de brom. Dioxidul de brom BrO_2, a fost obținut pentru prima dată de R. Schwarz și M. Schmeisser (1937) și apoi de R. Schwarz și C. Wiele (1939) prin descărcări electrice (100 mA și 6000 V) într-un tub cu un amestec de vapori de brom și oxigen la o presiune redusă, cufundat în aer lichid. Depozitul galben poate fi sublimat prin încălzire sub —40°C, pentru a-l purifica de brom. Cînd raportul $Br_2 : O_2 \leqslant 1 : 5$ se obține un randament de 80%.

M. Schmeisser și K. Joerger (1959) au obținut dioxidul de brom în triclorfluormetan la —50°C, oxidînd bromul dizolvat cu ozon. Dioxidul de brom se descompune slab exoterm și bromul rezultat colorează produsul în galben :

$$BrO_2 \text{ solid} = 1/2\ Br_2 + O_2 \qquad \Delta H = -\ 12{,}5 \text{ kcal}$$

Pe baza acestei reacții s-a stabilit formula sa. Prin încălzire se descompune cu explozie în brom și oxigen. Marea instabilitate a dioxidului de brom nu este desigur în corelație cu căldura sa de formare (A. Pflugmacher, R. Schwarz, H. J. Rabben — 1951).

Dioxidul de brom este solubil în tetraclorură de carbon, eter de petrol, acetonă și cloroform. Reacționează cu apa formînd acid hipobromos și bromic :

$$4BrO_2 + 2H_2O = HBrO + 3HBrO_3$$

R. Schwarz și M. Schmeisser (1939) au preparat un compus de adiție cu dioxidul de azot trecînd azot prin ozonizatorul cu oxigen și

vapori de brom și operînd la 0,2 A și 3000 V sub o presiune de 1 mm Hg. Au decolorat compusul prin sublimare la — 50°C și au dat formula $BrO_2 \cdot 3NO_2$. Este un oxidant energic.

Trioxidul de brom. Compusul descris ca Br_3O_8 ar putea fi un compus de adiție al dioxidului de brom la trioxid de brom BrO_3 ($Br_3O_8 = BrO_2 \cdot 2BrO_3$). Se numește impropriu peroxid de brom.

Trioxidul de brom se depune ca un solid alb cînd reacționează ozonul în exces asupra bromului între —5 și 10°C, sub o presiune de 3—15 mm Hg. Substanțele organice (grăsimile) trebuie eliminate întrucît în prezența lor are loc o explozie (B. Lewis și H. I. Schumacker — 1928—1929). A. Pelugmacher, H. J. Rabben, H. Dahmen (1955) l-au preparat prin metoda folosită la prepararea dioxidului de brom cu un raport $Br_2/O_2 = 1/50$ între —10 și 20°C cu 9000 V și 80 mA. Compusul alb corespunde exact formulei BrO_3. La temperaturi joase (sub —40°C) se formează BrO_2 galben. Trioxidul de brom solid este dimorf. Trioxidul de brom are un număr impar de electroni, ceea ce îl face un radical paramagnetic, spre deosebire de hexaoxidul de dibrom Br_2O_6. Se dizolvă în apă, alcool metilic și acetonă.

Acidul bromic. Acidul bromic $HBrO_3$ a fost descoperit de A. J. Balard (1926).

Preparare. Fluorul, clorul și anhidrida hipocloroasă reacționează cu apa de brom și formează acid bromic (P. Lebeau — 1906) :

$$5Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2HBrO_3 + 5Cl_2$$

Descompunerea acidului hipobromos produce acid bromic, însă produșii de reacție pot reacționa între ei :

$$3HBrO \rightleftarrows BrO_3^- + 3H^+ + 2Br^-$$

Se poate prepara în prealabil un bromat prin acțiunea bromului asupra hidroxizilor sau carbonaților alcalini la cald sau introducînd un oxidant într-o soluție alcalină de bromură. Hidroxidul de potasiu este preferabil, deoarece este mai puțin solubil la rece decît bromura de potasiu :

$$3Br_2 + 6KOH = KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O$$

$$KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 3H_2O + 6KCl$$

Bromul este oxidat la acid bromic și de alți agenți ca : hipocloriți, acid azotic și apă oxigenată. Electroliza bromurilor în soluții concentrate peste 40—50°C în prezența urmelor de dicromat permite obținerea de rezultate aproape cantitative.

Din bromatul de bariu, acidul bromic se pune în libertate cu acid sulfuric, din bromatul de argint cu apă de brom și din bromatul de potasiu cu acid hexafluorosilicic :

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HBrO_3$$

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr + 6HBrO_3$$

$$2KBrO_3 + H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6] + 2HBrO_3$$

Se filtrează precipitatele obţinute şi se evaporă soluţia pe baia de apă pînă se ajunge la o concentraţie de 5%. Prin concentrare în vid se obţin soluţii cu 50% $HBrO_3$ care corespund formulei $HBrO_3 \cdot 7H_2O$, fără a fi un hidrat.

Proprietăţi fizice. Acidul bromic concentrat pe baia de apă peste 13% începe să se descompună :

$$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$$

Este un lichid vîscos, incolor, stabil cîteva luni. Căldura de neutralizare este normală (13,7 kcal) şi corespunde unui acid tare. Măsurătorile de conductibilitate ($v = 1024$, $\lambda_v = 401$ la 25°C) indică o ionizare puternică.

Proprietăţi chimice. Puterea oxidantă a acidului bromic este definită de potenţialul normal de oxido-reducere :

$$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2\ Br_2 + 3H_2O \qquad E_0 = 1{,}52\ V$$

Acidul bromic oxidează sulful, hidrogenul sulfurat, acidul sulfuros la acid sulfuric, acidul azotos la acid azotic, deplasează bromul şi iodul din hidracizii respectivi, acţionează asupra apei oxigenate cu degajare de oxigen :

$$2HBrO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = Br_2 + 5H_2SO_4$$

$$2HBrO_3 + 5H_2S = Br_2 + 6H_2O + 5S$$

$$HBrO_3 + 5HBr = 3\ Br_2 + 3H_2O$$

J. Hirade (1935) a arătat că în reacţia globală de oxidare a acidului clorhidric :

$$BrO_3 + 5Cl^- + 6H^+ \rightleftarrows 1/2\ Br_2 + 3H_2O + 5/2\ Cl_2$$

mecanismul principal este determinat de reacţia :

$$BrO_3^- + 2HCl = BrO^- + 2HClO$$

G. F. Smith (1923) a arătat, din viteza experimentală de reacţie a procesului global :

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

că etapa principală este dată de procesul :

$$HBrO_3 + HBr = HBrO_2 + HBrO$$

Bromaţii. Acidul bromic fiind un monoacid formează săruri de tipul $MBrO_3$ numite bromaţi. Bromaţii se obţin prin tratarea soluţiilor calde şi concentrate de hidroxid alcalin cu brom. Hipobromitul format se dismută şi are loc reacţia globală :

$$3Br_2 + 6HO^- = 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

Separarea bromurii de bromat se face prin recristalizări ca şi în cazul cloratului de potasiu, deoarece bromura de potasiu este mai solubilă.

Prin acțiunea clorului asupra unei soluții alcaline de bromură de potasiu se obține bromat conform reacției :

$$KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

Bromatul de bariu se precipită prin adăugarea unui exces de brom la o soluție concentrată și caldă de apă de barită :

$$6Ba(OH)_2 + 6Br_2 = Ba(BrO_3)_2 + 5BaBr_2 + 6H_2O$$

Tratînd o soluție de azotat de argint cu bromat de potasiu precipită prin dublu schimb bromatul de argint :

$$AgNO_3 + KBrO_3 = AgBrO_3 + KNO_3$$

Bromații se mai pot obține din acidul bromic prin neutralizare cu hidroxizi.

Sărurile acidului bromic sînt solubile în apă, cel puțin la cald. Mai puțin solubile sînt cele de potasiu, taliu, argint și bariu. Cele de cupru și mercur sînt săruri bazice puțin solubile. Bromații alcalini sînt anhidri (cu excepția $LiBrO_3 \cdot H_2O$), cei alcalino-pămîntoși și de plumb sînt monohidrați, cei din seria magneziană (Zn, Cu, Mg, Ni, Co) hexahidrați, iar cei ai pămînturilor rare cristalizează cu nouă molecule de apă.

Structura ionului bromat are forma unei piramide triunghiulare cu bromul în vîrf și unghiul O—Br—O de circa 110°. Distanța Br—O variază cu cationul asociat în cristal. Încălziți la circa 300—430°C bromații se transformă exoterm în bromuri și oxigen (K, Na, Ag, Hg), în oxid, brom și oxigen (Mg, Zn, Al) sau în oxid, bromură, brom și oxigen (Pb, Cu) fără a se putea pune în evidență stadiul de perbromat (J. R. Partington — 1937). În prezența unor reducători organici (zahăr), lumina ultravioletă accelerează reducerea la bromură. Bromatul de amoniu se descompune termic exploziv în brom și azot :

$$2NH_4BrO_3 = N_2 + Br_2 + 4H_2O + O_2$$

Reacții energice de oxidare au loc între bromați și nemetale, metale și compuși suboxigenați, chiar fără a încălzi, numai prin ambalarea reacției cu o picătură de apă sau cu acid sulfuric. Bromul se pune în libertate sau se reduce la bromură. Astfel, bromații reacționează cu sulful, selenul și telurul în prezența apei la temperatură ordinară (F. Taradoire — 1945) :

$$2S + 2KBrO_3 = K_2SO_4 + Br_2 + SO_2$$

$$Se + KBrO_3 + H_2O = H_2SeO_4 + KBr$$

În soluție neutră sau alcalină, bromații sînt oxidanți mai slabi decît acidul însuși, cum rezultă din potențialul normal de oxido-reducere :

$$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 6HO^- \qquad E_0 = 0{,}61 \text{ V}$$

Bromaţii sînt reduşi de apa oxigenată în mediu acid, conform reacţiei :

$$2BrO_3^- + 5H_2O_2 + 2H^+ = Br_2 + 5O_2 + 6H_2O$$

Hidrogenul arseniat reduce în mediu acid bromaţii la bromuri, dacă bromaţii nu sînt în exces sau la brom cînd aceştia sînt în exces :

$$4BrO_3^- + 3AsH_3 = 4Br^- + 3AsO_4^{3-} + 9H^+$$

Sărurile de mangan (II) sînt oxidate la dioxid de mangan, cele de fier (II) la fier (III) şi se degajă brom elementar, iar în prezenţă de catalizator $[Hg(ClO_4)_2]$ bromatul se reduce la bromură :

$$5Mn^{2+} + 2BrO_3^- + 4H_2O = 5MnO_2 + Br_2 + 8H^+$$

$$6Fe^{2+} + BrO_3^- + 6H^+ = 6Fe^{3+} + Br^- + 3H_2O$$

Recunoaştere şi determinare. Bromaţii dau cu anilina în soluţie de acid sulfuric concentrat o coloraţie albastră. Spre deosebire de cloraţi, colorează o soluţie de fuxină decolorată cu dioxid de sulf. Volumetric se poate folosi reacţia dintre bromat şi iodură, cu condiţia ca mediul să fie suficient de acid :

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ = Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Gravimetric bromaţii se determină ca bromură de argint după reducere cu diferite substanţe (hidroxid de hidrazoniu, acid oxalic, acid arsenos etc.). S-au pus la punct metode de determinare volumetrică a amestecurilor de hipobromit, bromit, bromat (M. H. Hashmi, A. A. Ayaz — 1963).

Heptaoxidul de dibrom. La descompunerea dioxidului de brom sub o presiune redusă se obţine o cantitate mică de sublimat incolor, care ar putea să fie anhidrida acidă Br_2O_7 dacă nu este trioxidul de brom BrO_3.

Acidul perbromic. Acidul perbromic $HBrO_4$ a fost căutat de H. Kämmerer (1863). Datele sale au fost contestate (A. Michael, W. T. Conn — 1901). Descompunerea bromatului de bariu între 265 şi 300°C după reacţia :

$$2Ba(BrO_3)_2 = Ba(BrO_4)_2 + BaBr_2 + 2O_2$$

dă indicaţii asupra existenţei perbromaţilor (L. Hackspill — 1930) W. F. Coursey (1955) a încercat să obţină perbromaţi din bromaţi, prin încălzire cu percloraţi la sec, tratînd bromaţii în soluţie cu fluor, clor, persulfaţi, peroxizi solubili, bismutaţi, fără a obţine o indicaţie asupra formării lor.

IODUL

Simbol I ; $Z = 53$; Masă atomică 126,904

Iodul a fost descoperit de B. Courtois (1812) în apele mame de la prepararea carbonatului de sodiu din cenuşa unor plante marine varech

(*Laminaria digittata* sau *Laminaria stenophila*). Aceste plante tratate cu acid sulfuric degajă vapori violeți care reprezintă noul element. Prin condensarea acestor vapori se formează o substanță cristalină neagră cu aspect metalic (B. Courtois și J. M. Clément — 1813). Chiar în anul 1814, B. Courtois a ajuns la concluzia că iodul este un element nou și l-a clasificat alături de clor.

Stare naturală. Iodul se găsește în regnul animal, vegetal și mineral. Este un element foarte dispersat. A fost semnalat liber în produșii vulcanici solizi sau gazoși. Majoritatea iodului se găsește combinat. Plantele marine, laminaria, conțin circa 0,25—0,75%, iar fucus, 0,03—0,08% iod legat sub formă organică. Se mai găsește în fîn și paie.

Iodul este un element constant în țesuturile animalelor (E. Baumann — 1895). Se găsește în carne, în ouă și în produsele lactate. În concentrație mai mare se găsește în carnea de pește, în uleiul unor pești marini. La mamifere se concentrează în glanda tiroidă, unde se găsește sub formă de tiroxină, care este o substanță proteică $C_{15}H_{11}O_4NI_4$. Iodul din organismul omului este necesar pentru menținerea unei asimilații normale. Lipsa de iod provoacă apariția unei tumori a glandei tiroide cunoscută sub numele de gușă (boala Basedow) care se previne administrînd iod, tiroxină sau alte preparate cu iod. Dezechilibrul tiroidian se traduce prin cretinism.

Numărul mineralelor care conțin iod este foarte redus : iodargirită AgI, iodobromită AgI. 2Ag (Cl, Br) marshita CuI, miersită (Ag, Cu) I bustamenită PbI_2, coccinită HgI_2 etc. Iodul însoțește ca iodură sarea de bucătărie, ca iodat de sodiu salpetrul de Chile (0,1% I_2), ca iodură și iodat fosforitele, dolomitele, calcarurile, șisturile argiloase sau bituminoase, cărbunii de pămînt, granitele, apele petroliere. Principala sursă de iod este apa mărilor (actuale sau fosile), în care se găsește în concentrație de 2,25—2,40 mg/l.

Obținere. Iodul se extrage din alge (Franța, Scoția, Norvegia, California, Japonia), din leșiile rămase de la extragerea azotatului de sodiu (Chile) sau din apele sărate ale puțurilor petroliere (California).

Algele amintite concentrează selectiv iodul în țesutul lor (0,1%). Ele sînt uscate la soare (cînd se pierde iod) și calcinate. Din leșia de cenușă se extrag prin cristalizare clorurile, carbonații și sulfații de sodiu și potasiu. Concentrînd la fierbere apele mame, cristalizează clorura de sodiu. La rece se depune clorura de potasiu. Soluțiile rămase conțin însă sulfat și carbonat de potasiu, sulfuri și sulfiți formați la calcinarea algelor cînd carbonul acționează asupra sulfaților, polisulfurilor și tiosulfaților formați în contact cu aerul. Îndepărtarea sulfurilor, polisulfurilor, sulfiților, tiosulfaților și carbonaților se face prin tratare cu acid sulfuric. Soluția clară conține 3—4% I_2.

Procedeul francez (B. Courtois). Iodul este pus în libertate din apele mame printr-un curent de clor. Are loc reacția :

$$2NaI + Cl_2 = 2NaCl + I_2$$

Trebuie utilizată o cantitate strict necesară de clor, întrucît altfel clorul poate pune în libertate și bromul din bromuri, iar o anumită cantitate de iod poate fi oxidată la acid iodic solubil sau se poate forma ICl :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightleftarrows 2HIO_3 + 10HCl$$

$$I_2 + Cl_2 = 2ICl$$

Dacă se folosește mai puțin clor, atunci iodul se dizolvă în ioduri conform reacției :

$$I_2 + I = I_3^-$$

Procedeul scoțian (W. H. Wollaston). Iodul poate fi pus în libertate din ioduri, tratînd apele mame calde cu un amestec de dioxid de mangan și acid sulfuric :

$$2NaI + MnO_2 + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + I_2 + 2H_2O$$

Procedeul Wagner. Iodurile din apele mame pot fi oxidate cu clorură de fier (III) :

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

Deoarece bromurile nu sînt atacate nu trebuie să se utilizeze o cantitate strict determinată din reactivul care scoate iodul din combinațiile sale.

Cantitatea cea mai mare de iod se obține însă din apele mame de la purificarea salpetrului de Chile.

a) Iodul poate fi precipitat după cristalizarea azotatului de sodiu cu un amestec de sulfit neutru și sulfit acid de sodiu :

$$2IO_3^- + 2HSO_3^- + 3SO_3^{2-} = 5SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

Se poate proceda tratînd 80%din apele mame cu un reducător (SO_2 sau $NaHSO_3$), pentru a transforma iodatul în iodură sau acid iodhidric, ca apoi să se adauge cealaltă cantitate de 20% din apele mame, cînd avînd raportul între iodat și iodură 1 : 5 are loc ultima reacție :

$$3SO_3^{2-} + IO_3^- = I^- + 3SO_4^{2-}$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Atît timp cît există în soluție ioni de sulfit, iodul nu se separă, întrucît sulfitul reacționează cu iodul reducîndu-l la iodură :

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Acest incovenient este înlăturat dacă în faza a doua se folosește un mic exces de iodat care distruge acidul iodhidric.

b) Apele mame pot fi tratate cu un exces de reducător (SO_2 sau $NaHSO_3$). Iodatul se reduce astfel complet la iodură, care se tratează apoi cu sulfat de cupru :

$$NaIO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = NaI + 3H_2SO_4$$

$$2NaI + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuI + 1/2\ I_2$$

Se poate transforma întreaga cantitate de iod în iodură de cupru (I) care se exportă ca atare şi apoi se tratează cu acid sulfuric şi dioxid de mangan sau oxid de fier (III) pentru recuperarea iodului :

$$2CuI + 2MnO_2 + 4H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O + I_2$$

$$2CuI + 2Fe_2O_3 + 6H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 6H_2O + I_2$$

c) Apele mame pot fi tratate cu un amestec de carbonat de sodiu şi sulfit de sodiu :

$$4NaIO_3 + 3Na_2CO_3 + 10NaHSO_3 = 10Na_2SO_4 + 3CO_2 + 5H_2O + 2I_2$$

În toate aceste procedee, iodul se separă ca un precipitat cleios care este trecut printr-un filtru-presă, uscat şi apoi sublimat pentru a îndepărta 10—25% din materiile saline cu care el este amestecat.

Iodul din salinele petroliere din America de Nord a fost extras şi separat ca iodură de argint. Reacţiile sînt următoarele :

$$NaI + AgNO_3 = AgI + NaNO_3$$

$$2AgI + Fe = FeI_2 + 2Ag$$

$$2FeI_2 + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 2I_2$$

Creşterea preţului argintului şi reducerea preţului iodului au determinat folosirea altui procedeu la Venice şi Inglewood (California) (F.G. Sawyer — 1949).

Iodul poate fi extras din ioduri cu o soluţie de azotit în mediu acid :

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Din substanţele organice iodul se extrage evaporînd la sec lichidul filtrat după adăugarea unui exces de hidroxid sau carbonat alcalin. Reziduul se calcinează la roşu pentru distrugerea substanţelor organice, se reia cu apă şi se precipită iodul cu acid azotic, vapori nitroşi, apă oxigenată etc. (F. Arndt — 1919). Există şi alte procedee.

Purificare. Impurităţile din iod sînt : săruri, acid iodhidric, cianură de iod, clorură sau bromură de iod. O sublimare în prezenţa oxidului de bariu usucă iodul însă clorura şi bromura de iod se separă foarte puţin. Acestea sînt distruse prin sublimări repetate în prezenţa iodurii de potasiu. Cianura de iod se poate elimina topind iodul cu diclorură de calciu ce conţine puţină iodură. Procedeele de purificare înaintată se bazează pe transformarea iodului în iodură de argint sau iodură de cupru (I), insolubile, care se reduc cu hidrogen la metal şi acid iodhidric care este apoi oxidat la iod cu azotit.

Proprietăţi fizice. La temperatura ordinară, iodul este un solid cristalin, cenuşiu închis, cu luciu metalic. Preparat prin descompunerea unor derivaţi pare amorf şi de culoare neagră. Depus între două suprafeţe de sticlă apare roşu transparent, dicroic, însă aparenţa amorfă dispare uşor chiar la —180°C.

Iodul are un singur izotop natural (127) și mulți izotopi artificiali, cu numere de masă cuprinse între 119—126 și 128—139.

Iodul are aspectul unor prisme ortorombice și este izomorf cu bromul și clorul. Sublimat sub 46,5°C se obține uneori o formă cristalină monoclinică, fără ca această temperatură să fie un punct de tranziție veritabil. Deci iodul se găsește în stare de monotropie, forma ortorombică fiind cea mai stabilă (D. C. West — 1953). Un studiu cu raze X efectuat pentru forma ortorombică arată că celula elementară este un paralelipiped ortogonal conținînd patru molecule cu dimensiunile I—I egale cu 2,667 Å. Între moleculele de iod, distanța este de 3,54 Å (v. fig. 212, Vol. I).

Din datele de raze X se poate calcula o densitate teoretică a iodului solid $d_{18°} = 4,9520$ (M. Straumanis — 1943) care este în acord cu determinările experimentale $d_{17°} = 4,948$. Iodul se topește în jur de 114°C. Constanta sa dielectrică este egală cu 10,3 la 23°C. Topirea lui este însoțită de creșterea volumului, deci punctul de topire crește cu presiunea.

Iodul este un compus diamagnetic.

Polarizarea moleculară este independentă de temperatură. Molecula de iod are un moment de dipol foarte mic dacă nu nul (L. N. Syrkin — 1957). Conductibilitatea sa foarte mică la punctul de topire ($\lambda = 5,2 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}$) implică, în lichid, echilibrul :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

Iodul emite vapori violeți. Densitatea teoretică a vaporilor este 8,759 în raport cu aerul și concordă cu cea determinată experimental între 250 și 680°C, ceea ce implică o moleculă diatomică I_2. Apoi densitatea vaporilor scade indicînd o disociere, care la 1700°C este totală în atomi de iod. Energia de disociere a moleculei este 36,2 kcal/mol. H. Mac Connel (1953) atribuie banda 2670 Å din spectrul de absorbție, prezenței complexului I_4.

Iodul dizolvă cloruri, bromuri, ioduri, cianuri, sulf, telur, compuși organici. Acționează ca dizolvant neprotolitic în care ionul I^+ caracterizează acidul și I^- baza. Procesele de schimb ionic sînt asemănătoare apei :

$KI + IBr = KBr + I_2$	neutralizare
$NaCN + I_2 = NaI + ICN$	solvoliză
$PbCl_2 + 2KI = PbI_2 + 2KCl$	dublă descompunere
$KI + I_2 = KI_3$	solvatare

Iodul se dizolvă în apă (la 25°C, 0,34 g/l) în care suferă un proces de hidroliză însoțit în mică măsură de o disproporționare. În alcool este mai solubil (0,635 g/l la 20°C). Este de asemenea solubil în benzen, disulfură de carbon, acetat de etil, bromură de etil, mesitilen, toluen, *p*-xilen etc. Iodul poate da soluții solide cu o serie de compuși organici și anorganici. Se dizolvă ușor în soluții apoase de iodură de potasiu cu formarea ionului complex I_3^-.

Soluţiile de iod sînt diferit colorate, după natura dizolvantului şi temperatură. S-a observat că iodul se dizolvă cu o culoare brună în dizolvanţii care conţin funcţiuni oxigenate, azotate sau sulfurate în molecula lor. În ceilalţi dizolvanţi (disulfura de carbon, derivaţi halogenaţi ai metanului, hidrocarburi superioare) se dizolvă cu o culoare violetă sau violetă roşie. În soluţiile brune se formează compuşi de adiţie, ceea ce este reflectat şi de afinităţile reziduale ale atomilor dizolvanţilor respectivi (oxigen, sulf, azot ; donori sau acceptori). Iodul este mai solubil, în general, în dizolvanţii în care culoarea este brună. Cauzele de natură structurală care dau naştere diferitelor coloraţii explicate de J. Kleinberg, A. V. Davidson (1948) şi F. Fairbrother (1948) au fost precizate prin analiză spectrală de R. S. Mulliken (1950). Banda care are un maxim la 0,52μ şi care conferă culoarea violetă se datoreşte existenţei în soluţie a moleculelor I_2. În dizolvanţi cu moment de dipol, în care apar complecşi sau solvaţi cu iodul (I_2S), tenta violetă este alterată, banda se deplasează spre ultraviolet, apar benzi noi în albastru-violet. Deplasarea benzii de la 0,52 μ şi intensitatea benzilor care apar, este diminuată de temperatură şi diluţie. Soluţiile violete absorb în domeniul frecvenţelor joase, iar cele brune în domeniul frecvenţelor înalte.

Interesant este faptul că numai soluţiile violete urmează legile aditivităţii proprietăţilor magnetice (S. I. Bhatnagar, R. Lucas — 1933, C. Courty — 1937-1938), cele brune se abat de la aceste legi.

M. C. R. Symons (1957) a studiat proprietăţile magnetice ale soluţiilor albastre de iod în acid sulfuric oleum, găsind iod paramagnetic care variază cu concentraţia. Atomului de iod cu structura electronică ($5s^2$, $5p^5$, 1 electron impar) îi corespunde un moment magnetic $\mu = 1,732\ \mu_B$, ionului I^+ (cu structura $5s^2$, $5p^4$ şi 2 electroni impari) îi corespunde un moment magnetic $\mu = 2,828\ \mu_B$ şi ionului I^- (cu structura $5s^2\ 5p^6$ fără electroni impari) ca şi moleculei I_2 îi corespunde un moment magnetic egal cu zero. Datele autorului pledează pentru existenţa echilibrului :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

Iodul nepolar cîştigă un moment de dipol electric în soluţie, cu cît culoarea este mai brună. De exemplu în dioxan momentul de dipol electric $\mu = 3D$, în piridină $\mu = 4,5$ D (G. Körtum, H. Walz — 1953, F. Fairbrother — 1947).

Conductibilitatea mai mare a soluţiilor apoase de iod decît a dizolvantului pur s-a explicat prin „hidroliza" moleculei de iod, pe cînd cea în dizolvanţi neapoşi (L. G. Gindin — 1952, G. Kortum şi H. Wilski — 1953) trebuie raportată la disocierea complexului dizolvantului cu iodul şi trebuie să se ţină seamă de echilibrul respectiv (D. L. Glusker — 1953) :

$$SI_2 \rightleftarrows SI^+ + I^-$$

Măsurările de conductibilitate a soluţiilor de iod în piridină sînt funcţie de concentraţie şi timp. Este posibil ca un compus de adiţie $C_5H_5NI_2$

notat $[PyI_2]$ neconductor să se transforme într-o sare ternară, conform reacţiilor (G. Körtum şi H. Wilski — 1953) :

$$Py + I_2 \rightleftarrows IPy^+ + I^- \rightleftarrows Py^{2+} + 2I^-$$

$$2[PyI_2] \rightleftarrows IPy^+ + I \cdot PyI_2^-$$

$$2I_2 + Py \rightleftarrows IPy^+ + I_3^-$$

Constanta de echilibru a primei reacţii este $K_{25°} = 4{,}6 \cdot 10^{-8}$, ceea ce implică o disociere a moleculei I_2. Disocierea iodului elementar în ioni a fost stabilită lăsînd să acţioneze asupra percloratului de argint, iod în cloroform sau benzen, în prezenţă de piridină :

$$I_2 + AgClO_4 + 2Py = AgI + [I(Py)_2](ClO_4)$$

Piridina serveşte la stabilizarea combinaţiei $IClO_4$, precipitînd-o sub forma unei combinaţii complexe cristaline. Caracterul salin al acestor săruri s-a dovedit prin determinări de conductibilitate electrică. În cazul benzenului, drept argument pentru apariţia unui complex 1 :1 conform echilibrului :

$$C_6H_6 + I_2 \rightleftarrows C_6H_6I_2$$

este adus faptul că apare un pisc de absorbţie la $\lambda = 297$ mμ. Iodul se „dizolvă" şi în gaze mai ales în cele în care iodul dă soluţii brune în stare lichidă.

Iodul gazos dizolvat este uşor absorbit de corpuri poroase, coloidale sau cristaline, cărora le conferă fie o culoare brună, fie albastră. Ca adsorbanţi s-au folosit : silicea, alumina, carbonul, oxidul de magneziu. Adsorbţia pe cărbune respectă legea lui H. Freundlich. Compuşi ca amidonul, amilaza, amilopectina formează coloraţii intense cu iodul.

Coloraţia albastră conferită micelelor de amidon a fost amplu studiată (C. Meineke — 1894). Această coloraţie a fost atribuită unui compus definit (F. Mylius — 1887) sau rezultatului unui proces de adsorbţie (W. Biltz — 1904) sau unei soluţii coloidale de iod stabilizată cu amidon (W. Harrison — 1911). Coloraţia se menţine cu derivaţi ai amidonului, cu acetaţi bazici de lantan şi praseodim (M. Damaur — 1857) etc. Această coloraţie dispare la 60—70°C, reapare la rece şi în prezenţă de alcool. Este produsă de minimum 10^{-6} ioni-g la litru. Cantitatea de iod adsorbit creşte în prezenţa iodurilor şi a acidului iodhidric (E. Angelescu şi J. Mircescu — 1928).

Explicaţia coloraţiei a fost dată de un studiu cu raze X (R. E. Rundle şi D. Freuch — 1943). Amidonul este o moleculă elicoidală constituită din şase grupe de glucoză $C_6H_{10}O_5$ pe pas. Iodul ocupă un gol intern care are dimensiunea de 8 Å. Pe măsură ce hidroliza înaintează topochimic, canalul creşte şi culoarea variază de la violet-albastru la roşu-brun. În α-dextrină şase elemente glucozidice formează o cavitate

cu diametrul 6 Å. Distanța între atomii de iod în molecula liberă este 2,66 Å, pe cînd în această cavitate este 3,06 Å, ceea ce arată că atomii de iod sînt puși în libertate și reținuți de forțe van der Waals de molecula organică, culoarea fiind albastră.

În β - dextrină, șapte elemente glucozidice formează o cavitate cu diametrul 7,5 Å, culoarea este brună și se apreciază că se datorește unui complex slab cu molecula I_2.

În γ - dextrină, opt elemente glucozidice formează o cavitate cu dimensiuni de 9—10 Å, prea deschisă pentru a apărea o colorație.

Ținînd seama de conductibilitatea electrică a iodului în dizolvanți minerali și organici (P. Walden — 1920), din proprietățile iodurilor metalice dizolvate, din proprietățile chimice ale iodului monovalent și trivalent, din conductibilitatea clorurilor de iod ICl_3 și ICl dizolvate în brom și respectiv acid acetic (W. A. Plotnikov — 1923, B. Finkelstein — 1926), din electrolize în care s-a măsurat transportul de iod la catod, din potențiale de descompunere și tensiune de polarizare rezultă că iodul se disociază după echilibrele :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

$$2I_2 \rightleftarrows I^{3+} + 3I^-$$

În stare de anion, iodul există ca I^- și ca I_3^- în soluții de iod in iodur. Între acești anioni există echilibrul :

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Proprietăți chimice. Iodul avînd șapte electroni pe ultimul strat, regula octetului îi conferă covalența unu și electrovalența minus unu. Octetul său este depășit în compușii covalenți ICl_3, IF_5, IF_7, care sînt posibili datorită volumului mare al iodului și volumului mic al reactanților. Aici apar grupe periferice de 10, 12 și 14 electroni. La distanța care separă stratul *O* de nucleu, covalența devine fragilă, susceptibilă de o disociere heterolitică cu iodul pozitiv, dacă celălalt atom este un element puternic electronegativ. Deci se poate vorbi de iod monovalent sau trivalent, mai ales cînd se formează într-un dizolvant cu dublete electronice care sînt susceptibile să se coordineze la ionul de iod pozitiv, completînd octetul și stabilizîndu-l.

Mulți dintre acești compuși au momente de dipol, ceea ce reflectă o organizare cvasi-ionică. Natura cvasi-ionică polară a unor compuși ca ICN, BrCN, IBr, ICl pare a fi certă (tabelul 33). Deci acești compuși trebuie numiți, de exemplu, cianură de iod și nu iodură de cianogen.

Tabelul 33. **Momente de dipol**

Compusul	Distanța		μ, D
	$d_{exper.}$	$d_{teor.}$	
I — Cl	2,34	2,27	0,5
I — Br	2,5	2,39	1,21
I — CN	2,03	2,05	3,71
Br — CN	—	—	2,94

Acizii acționează asupra cianurii de iod deplasînd acidul cianhidric ca dintr-o sare obișnuită :

$$ICN + HCl \rightleftarrows HCN + ICl$$

$$ICN + HI \rightleftarrows I_2 + HCN$$

În compușii oxigenați de tipul $(IO_x)^-$ care au rolul unor ioni monovalenți, iodul este donor de electroni după completarea octetului său. Distanțele observate în oxiacizi (IO_3^- : 1,80—1,83 Å ; $IO_2F_2^-$: 1,93 Å ; IO_4^- : 1,79 Å ; IO_6^{5-} : 1,93 Å) se încadrează între razele covalente simple și duble, calculate cu valorile razelor medii covalente ale lui L. Pauling (I — O : 1,94 Å și I=O : 1,67 Å). Deci în acești compuși nu sînt nici legături simple, nici duble, ci intermediare. Valențele care li se atribuie din calcul, de exemplu pentru IO_4^- valența șapte, sînt convenționale.

Iodul există sigur ca ion pozitiv independent într-un mediu convenabil. El poate fi extras pe rășini schimbătoare de ioni, poate fi angajat în compuși ca $I(IO_3)_3$, $I(NO_3)_3$, $I(CH_3COO)_3$. El rezultă dacă se admite o disociere bazică a acidului hipoiodos, așa cum arată echilibrul :

$$I^+ + OH^- \rightleftarrows HIO \rightleftarrows IO^- + H^+$$

Grupa IO se întîlnește în cationul IO^+, în care iodul este trivalent. Se cunosc compușii $(IO)_2(SO_4)$, $(IO)_2O$. Iodul pozitiv este conținut în compușii organici din care poate fi înlocuit printr-un metal :

$$CH_3 - C_6H_4 - SO_2I + KOH = CH_3 - C_6H_4 - SO_2K + HIO$$

Iodul trivalent pozitiv există în iodozobenzen $R-I=O$, în iodoxibenzen $R-IO_2$.

Din punct de vedere chimic, iodul se aseamănă cu bromul și clorul, însă este mai puțin activ ; aceasta rezultă din electronegativitatea sa care este inferioară în raport cu a altor halogeni. Potențialul normal de oxido-reducere al iodului la 25°C este :

$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \qquad E_0 = 0{,}5355 V$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^- \qquad E_0 = 0{,}536\ V$$

Potențialul normal de oxido-reducere este suficient ca iodul să fie un reactiv destul de oxidant. Iodul poate fi oxidat la treptele +1, +3, +5, +7.

În stările +1, +5 și +7 formează anioni oxigenați stabili, în care legătura iod—oxigen este covalentă.

Molecula de iod se dismută și hidrolizează cu apa formînd acidul hipoiodos HIO, instabil și nedisociat numai în mediu alcalin, cînd dispar ionii de hidrogen din echilibrul al doilea :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^- ;\ I^+ + I^- + H^+ + HO^- \rightleftarrows I^- + H^+ + HIO$$

Dismutația are loc și în mediu anhidru, cu condiția ca I^- și I^+ să fie angajați în complecși stabili sau săruri insolubile.

Iodul pur reacţionează cu hidrogenul în mod reversibil şi cu o viteză măsurabilă pe la 200°C :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2I^- + 2H^+$$

Deşi nu reacţionează cu oxigenul direct, prin descărcări electrice s-au obţinut compuşii I_4O_9 şi I_2O_5, iar prin acţiunea emanaţiei de radiu oxidul I_2O_5. Aceşti compuşi se formează datorită acţiunii ozonului format în prealabil. Iodul este oxidat la anhidridă iodică de dioxidul de clor, acizii oxigenaţi ai clorului, acidul azotic şi la I_2O_4 de acidul sulfuric concentrat. Iodul se aprinde în contact cu fluorul formînd pentafluorură de iod, iar cu clorul şi bromul formează ICl, ICl_3, IBr. Aici este vorba de o oxidare a iodului de un element mai electronegativ decît el. Se combină cu telurul form nd tetraiodură de telur.

Fosforul, arsenul şi antimoniul formează compuşii exotermi : PI_2, PI_3, PI_5, AsI_3, AsI_5, SbI_3, SbI_5. Siliciul formează la roşu tetraiodura de siliciu.

Iodul nu reacţionează cu sodiul din cauza unei pături protectoare, iar cu potasiul reacţionează violent. Cu celelalte metale iodul reacţionează la temperatura obişnuită fără a rezulta necesar iodura superioară (AuI, FeI_2). Reacţionează cu pentaclorura şi pentabromura de fosfor (I a. A. **F i a l k o v** — 1949). Iodul formează produşi de substituţie sau de adiţie cu compuşii organici în absenţa apei sau poate în prezenţa urmelor de apă.

Iodul este un catalizator în mediu anhidru şi apos, în chimia minerală şi organică. Iodul catalizează reacţiile de halogenare prin substituţie în prezenţa fierului. Se formează intermediar clorură sau bromură de iod. Iodul catalizează procesele de oxidare (benzen în fenol) sau de sulfonare (anilina la tiodifenilamină). Iodul uşurează sulfonarea unor compuşi aromatici (V. **A u g e r** — 1921). Localizează grupa SO_3H, de exemplu în poziţie *orto* în acidul benzoic. De asemenea este un foarte bun agent de condensare. Iodul are rolul de antioxigen şi inhibă mulţi catalizatori organici şi minerali. În prezenţa apei, sistemul se complică, deoarece apar speciile I^-, IO^-, HIO şi chiar IO_3^-. Dacă la acestea se adaugă reglarea *p*H-ului cu modificarea potenţialelor de oxido-reducere rezultă că posibilităţile de acţiune sînt foarte variate.

Hidroliza iodului este ea însăşi un proces complex, însă cum rezultă din determinări cinetice, dacă se face abstracţie de ionul I^+ prezent şi solvatat din reacţia :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

atunci procesul poate fi rezumat la :

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + HIO + H^+$$

care cu un exces de iod devine :

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Aceste echilibre arată că starea iodului în soluție apoasă este modificată de ionii I_n^- aduși de ioduri, de ionii H^+ și HO^- dintre care ultimii determină disocierea acidului hipoiodos :

$$HIO \rightleftarrows IO^- + H^+$$

Iodul în aparență nu reacționează cu apa oxigenată care pierde oxigenul în contact cu iodul. Iodul oxidează hidrazina complet, în mediu alcalin în prezența impurităților metalice (Cu) :

$$H_2N-NH_2 + 2I_2 \rightleftarrows N_2 + 4I^- + 4H^+$$

Reacția reprezintă un mod de dozare a hidrazinei. Hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf în prezența alcoolului, piridinei și a urmelor de apă, iar în mediu alcalin sulful este oxidat la acid sulfuric din cauza dismutației iodului :

$$I_2 + H_2S \rightleftarrows 2H^+ + 2I^- + S$$

Sulfiții neutri sau acizi sînt oxidați în soluție apoasă de iod la sulfați și sulfați acizi :

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

$$SO_3H^- + I_2 + H_2O \rightleftarrows SO_4H^- + 2H^+ + 2I^-$$

O reacție foarte importantă din punct de vedere analitic este oxidarea tiosulfaților la tetrationați :

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Întrucît în viteza de reacție experimentală intră ionii I^-, I_3^- și complexul $S_2O_3I^-$ rezultat din combinarea ionilor $S_2O_3^{2-}$ și I^+, N. H o f m a n n — B a n y (1949—1950) a imaginat următorul mecanism, care este un exemplu de complexitate a fenomenelor chimice aparent simple :

$$S_2O_3^{2-} + I^+ \rightleftarrows S_2O_3I^- \quad \text{reacție rapidă}$$

$$S_2O_3I^- + S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + I^- \quad \text{reacție lentă asociată cu :}$$

$$I^+ + I^- \rightleftarrows I_2$$

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$$

$$S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftarrows S_2O_3\,I^- + 2I^-$$

Azotiții sînt oxidați în mediu netru sau slab alcalin la azotați. Fosforul este „oxidat" violent de iod cu formare de P_2I_4, PI_3, PI_5. Iodul oxidează arsenul și stibiul, acidul hipofosforos și fosforos, acidul arsenos :

$$HAsO_2 + I_3^- + 2H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^-$$

Trisulfura de diarsen în mediu puternic alcalin este oxidată de iod la arsenat şi sulfat (H. F. F r o s t — 1944). Iodul acţionează asupra azoturilor degajînd azot şi asupra sulfocianurilor (E. A b e l — 1952), formînd iodura de cianogen:

$$2N_3^- + I_2 = 2I^- + 3N_2$$

$$CNS^- + 4I_2 + 4H_2O = CNI + SO_4^{2-} + 7I^- + 8H^+$$

Amoniacul foarte diluat reacţionează cu iodul după reacţia:

$$2NH_3 + I_2 \rightleftarrows NH_4I + NH_2I$$

pe cînd în mediu concentrat are loc o oxidare completă a amoniacului:

$$2NH_3 + I_2 = H_4N_2 + 2H^+ + 2I^-$$

În soluţie apoasă, iodul are acţiune oxidantă asupra substanţelor organice.

Proprietăţi fiziologice. Iodul are o acţiune antiseptică, iritantă, care se moderează prin diluţie. Se cunoaşte tinctura de iod (iod : alcool = = 1 : 10) stabilizată cu iodură de potasiu sau glicerină iodată. Activitatea iodului creşte cînd *p*H-ul creşte. Acţionează asupra bacilului coli, streptococului şi stafilococului.

Intern se administrează (0,05—0,2 g în 24 ore) ca iodură lipsită de iodat, ca tinctură de iod diluată cu glicerină sau mult lapte, combinaţii cu iodul, produşi de inserţie în proteine sau hidraţi de carbon.

Se foloseşte în tratamentul tuberculozei pulmonare, scrofuloză, guşă, reumatism, afecţiuni gripale. În doză mare, produce vomă şi diaree. În exterior acţionează ca vezicant.

Recunoaştere şi determinare. Încălzind la roşu compuşii care conţin iod cu oxid de calciu şi puţină clorură de mercur (II) în tub închis, aceştia se colorează în roşu. Sublimează pe pereţii reci iodura de mercur (II) roşie. Iodul liber se poate recunoaşte prin culoarea lui în dizolvanţi organici. După H. H. H l a s i w e t z (1867) se poate recunoaşte în amidon milionimea de γ în 5 cm³. Iodul liber poate fi titrat volumetric cu tiosulfat de sodiu (S c h w a r t z — 1853). Iodul poate fi pus în libertate din ioduri de clor, de brom sau de derivaţi oxigenaţi ai halogenilor în mediu acid. Din ioduri poate fi oxidat la iod elementar cu o sare de fier (III) cu apă oxigenată în mediu acid sau cu un amestec de acid boric şi dioxid de mangan.

Întrebuinţări. Iodul se întrebuinţează în chimia analitică şi în chimia organică preparativă. Sub formă de diferite preparate serveşte la combaterea guşei. Tinctura de iod se foloseşte la dezinfectarea rănilor. Unele preparate cu iod ca iodoformul CHI_3 şi sozoiodolul ($C_6H_2I_2OHSO_3H$ acid diiod-*p*-fenolsulfonic) se folosesc la tratarea rănilor, deoarece acţionează ca dezinfectanţi şi accelerează vindecarea acestora.

COMBINAȚIILE IODULUI CU HIDROGENUL

Acidul iodhidric. Acidul iodhidric a fost bănuit de B. Courtois în anul 1813. Cu un an mai tîrziu el a fost preparat și caracterizat de J. L. Gay-Lussac.

Stare naturală. Acidul iodhidric nu se găsește liber în natură decît în emanațiile vulcanice. Sub formă de ioduri se găsește în : iod-argirită AgI, iodobromită $AgI + 2Ag$ (Cl, Br), marshită CuI, miersită (Ag, Cu) I, bustamentită PbI_2, coccinită HgI_2 etc. Ca iodură de sodiu se găsește în salpetrul de Chile (maximum 0,1%), ca iodură și iodat se găsește în fosforite, dolomite, calcite, șisturi argiloase și bituminoase, cărbuni de pămînt, granite, ape petroliere. Ca ioduri alcaline, alcalino-pămîntoase, ca diiodură de magneziu este foarte dispersat mai ales în apa mărilor actuale sau fosile.

Preparare. Acidul iodhidric gazos se obține prin reacția directă dintre hidrogen și iod. Hidrogenul este trecut peste iod topit într-un tub încălzit la cel puțin 200—300°C în prezența buretelui de platină drept catalizator (azbest platinat) :

$$H_2 + I_2(S) \rightleftharpoons 2HI \qquad \Delta H = -12 \text{ kcal}$$

Iodul nereacționat se condensează. Hidrogenul se separă condensînd acidul cu zăpadă carbonică.

Acidul iodhidric nu poate fi obținut prin acțiunea unui acid nevolatil asupra unei ioduri ca în cazul acidului fluorhidric și clorhidric. Aceasta pentru faptul că la temperatura de reacție, acidul iodhidric este parțial disociat și fiindcă, avînd un caracter reducător, reduce acizii respectivi. În cazul acidului sulfuric au loc reacții de reducere pînă la hidrogen sulfurat :

$$KI + H_2SO_4 = HI + KHSO_4$$

$$8HI + H_2SO_4 = H_2S + 4H_2O + 4I_2$$

O soluție apoasă de acid iodhidric (50%) se obține trecînd un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție saturată de iod în apă :

$$H_2S + I_2 = 2H^+ + 2I^- + S$$

Se filtrează sulful, iar excesul de hidrogen sulfurat este înlăturat prin încălzire. Dacă se folosește iodura de cupru (I), în locul iodului, se filtrează sulfura de cupru (I) și se obține o soluție apoasă de acid iodhidric :

$$H_2S + 2CuI = 2HI + Cu_2S$$

Sulfiții sînt oxidați de iod la sulfați, rezultînd de asemenea acid iodhidric :

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

Diiodura de bariu se poate descompune cu hidrogen sulfurat diluat. Un acid iodhidric impur amestecat cu iod și cu produși organici volatili se obține încălzind iodul cu diferiți compuși organici.

Hidroliza unor ioduri nemetalice a dat cel mai bun rezultat. S-au folosit triiodura şi pentaiodura de fosfor, care reacţionează cu apa sau cu o soluţie de acid iodhidric. Mai practic se lasă să acţioneze apa asupra unui amestec de fosfor roşu şi iod :

$$P_4 + 10I_2 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 20HI$$

Totdeauna trebuie să se întrebuinţeze un exces de iod pentru a rezulta pentaiodura de fosfor care formează cu apa acid iodhidric :

$$PI_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HI$$

Dacă iodul nu este în exces, atunci se formează numai triiodură de fosfor, care cu apa formează acid iodhidric şi acid fosforos. Acesta se disproporţionează cu formare de hidrogen fosforat, care reacţionează cu acidul iodhidric, formînd iodură de fosfoniu care sublimă pe părţile reci ale aparatului astupînd tubul prin care se degajă acidul iodhidric (L. Meyer — 1887, L. Maquenne — 1893) :

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

Vaporii de iod antrenaţi de curentul de acid iodhidric sînt reţinuţi de către puţin fosfor roşu care se află într-un tub în formă de U aşezat între vasul în care are loc reacţia de formare şi cel de culegere.

Acidul iodhidric gazos obţinut prin metodele de mai sus conţine totdeauna vapori de apă şi vapori de iod. Vaporii de iod se mai pot reţine într-o soluţie concentrată de acid iodhidric sau diiodură de calciu. Pentru a-l usca se trece peste diiodură de calciu anhidră sau acid metafosforic. Acidul iodhidric gazos atacă mercurul la rece, deci nu poate fi manevrat în prezenţa acestuia.

Proprietăţi fizice. La temperatura ordinară, acidul iodhidric este un gaz incolor, cu miros înţepător şi sufocant, care fumegă în aerul umed. Densitatea sa teoretică este 4,415 în raport cu aerul. Cea experimentală oscilează sub 120°C în jurul acestei valori, indicînd o slabă asociere. Peste 180°C începe disocierea care devine vizibilă prin apariţia vaporilor de iod violeţi (tabelul 34) :

$$2HI \rightleftarrows I_2 + H_2$$

Tabelul 34. **Disocierea termică a HI**

t, °C	283	356	445	530	1020
% dis.	18	19,5	22	25	33

Acidul iodhidric gazos este diamagnetic. Răcit la 0°C şi sub presiunea de 4 atm, acidul iodhidric se condensează într-un lichid incolor, care fierbe la −35,38°C şi se solidifică la −49,4°C.

Acidul iodhidric lichid este incolor, însă lumina îl descompune puţin colorîndu-l în violaceu, iar urmele de apă, în brun. Variaţia termică a

energiei superficiale între — 48 și — 37°C are valoarea medie : $\frac{d\, \gamma\, (MV)^{2/3}}{dt}$ = = 1,99 apropiată de 2,12—2,27, ca pentru un lichid neasociat. Temperatura sa critică este 150,5°C. Acidul iodhidric lichid posedă o slabă conductibilitate electrică, de ordinul $0{,}2 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}$.

Acidul iodhidric solid incolor, cu aspectul zăpezii, există în trei forme cristaline cu două puncte de tranziție la —203°C și —148°C. Acidul iodhidric lichid este un dizolvant pentru multe corpuri combinîndu-se uneori cu ele. Cu disulfura de carbon se amestecă în toate proporțiile dînd o soluție violetă. Multe substanțe organice care conțin sulf, oxigen, azot se dizolvă în acid iodhidric dînd soluții conductibile (D. M a c I n t o s h — 1908). Unele prezintă o asociere în acidul iodhidric (acidul acetic). Apa la 10°C și presiune normală poate dizolva circa de 425 ori volumul său de acid iodhidric. Căldura de dizolvare atinge un maxim pentru o moleculă de acid dizolvată în 500 molecule de apă și are valoarea 19,2 kcal. Prin analiza termică a sistemului apă — acid iodhidric S. U. P i c k e r i n g (1893) a tras concluzia că există trei hidrați : $HI \cdot 4H_2O$ care se topește la —36,5°C, $HI \cdot 3H_2O$ care se topește la —48°C și $HI \cdot 2H_2O$ care se topește la —43°C.

Fierberea soluțiilor apoase a fost amplu studiată (J. F. C a r r i e r e — 1926). Curbele care reprezintă compoziția vaporilor și a lichidului (fig. 54) arată că la presiune obișnuită soluția fierbe la 127°C, cu o compoziție de 57% HI. Este deci vorba de un azeotrop.

Proprietăți chimice. Acidul iodhidric este un acid monoprotic. El nu este așa de puternic ca acidul bromhidric și clorhidric. Soluția de acid iodhidric reacționează normal cu metalele active, oxizii, hidroxizii și carbonații spre a forma ioduri. Este un reducător energic. Potențialul de oxido-reducere I^-/I_2 este independent de *p*H, în timp ce pentru multe sisteme el crește cînd *p*H-ul descrește. La *p*H = 0, I^- va fi foarte reducător. El reduce acidul sulfuric, azotic, decolorează permanganatul de potasiu etc. Din contră, la *p*H 14, iodul devine foarte oxidant. Acidul iodhidric lichid reacționează violent cu argintul, mercurul, cuprul, staniul, aluminiul, metalele alcaline, oxizii de cupru și peroxidul de magneziu. O serie de metale și săruri nu sînt atacate.

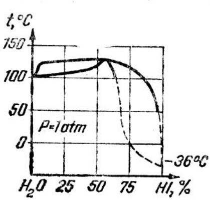


Fig. 54

Acidul iodhidric gazos și pur este stabil în absența luminii, însă așa cum s-a văzut se disociază prin ridicarea temperaturii. S-a măsurat viteza de descompunere și de recombinare a acidului iodhidric gazos, arătîndu-se că recombinarea se face cu o viteză mai mare (A. P é n e l o u x — 1955). Energia de activare este 45,9 kcal/mol (N. F. B r i g h t și R. P. H a g e r t y — 1947).

Acidul iodhidric este sensibil la lumina solară descompunîndu-se în timp, total. M. T r a u t z şi B. S c h e i f e l e (1926) au arătat că partea activă asupra acidului iodhidric din spectrul ultraviolet se găseşte între 0,22 şi 0,30 μ, adică o regiune generatoare de hidrogen. Folosind radiaţia $\lambda = 2537$ Å, D. W i l l i a m s şi A. O g g au determinat constantele de viteză şi au propus următorul mecanism :

$$H^x + HI = H_2 + I^x \quad (1); \qquad H^x + I_2 = HI + I^x \quad (2)$$

cu raportul constantelor $K_2/K_1 = 3,5$. Acest rezultat ca şi bilanţul termic al reacţiei de sinteză a acidului iodhidric arată că nu este vorba de un mecanism în lanţ ramificat (J. F r a n c k şi H. H u h n — 1927).

Fluorul acţionează violent asupra acidului iodhidric gazos formînd trifluorura de iod. Cînd fluorul este în exces se formează pentafluorura de iod. Clorul şi bromul reacţionează asemănător formîndu-se ICl, ICl_3, IBr. Halogenul se transformă în hidracid :

$$2HI + X_2 \rightleftarrows 2HX + I_2$$

Constantele de echilibru $K_{Cl_2} = 10^{31}$ şi $K_{Br_2} = 2,5 \cdot 10^{16}$ arată că reacţia este totală. În cazul acţiunii oxigenului asupra acidului iodhidric gazos :

$$4HI + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2I_2 \qquad \Delta H = 2 \cdot 55 \text{ kcal}$$

constanta de echilibru este $K_{25°} = 2 \cdot 10^{-6}$, ceea ce arată că acţiunea sa este foarte lentă.

Iodul poate fi scos din soluţie prin adăugare de argint fin divizat sau bucăţi mici de tablă de cupru sub formă de iodură de argint sau iodură de cupru (I), care sînt insolubile. O serie de cloruri (S_2Cl_2, PCl_3, $SbCl_3$, $AsCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ etc.) îl transformă în ioduri sau cloroioduri. Cu fosforul alb formează triiodură de fosfor şi iodură de fosfoniu. Acidul iodhidric gazos reduce o serie de combinaţii ale sulfului (S_2Cl_2, SCl_2, SO_2, SO, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, H_2SO_4) :

$$SO_2Cl_2 + 6HI = 2HCl + 2H_2O + S + 3I_2$$

$$SCl_2 + 4HI = H_2S + 2I_2 + 2\,HCl$$

Acidul iodhidric gazos reacţionează cu borurile, siliciurile, carburile formînd iodurile pure, anhidre. Cu amoniacul formează iodura de amoniu şi o serie de amoniacaţi ai acesteia, iar cu fosfina formează iodura de fosfoniu.

Oxidarea soluţiei de acid iodhidric de către oxigen este practic totală ($K_{25°} = 10^{40,6}$) :

$$4I^- + 4H^+ + O_2 = 2H_2O + 2I_2$$

Ozonul oxidează la temperatura ordinară acidul iodhidric iar oxigenul născînd formează apă oxigenată :

$$O_3 + 2HI = O_2 + H_2O + I_2$$

Apa oxigenată oxidează acidul iodhidric la iod, reacţie pentru care E. A b e l (1928) propune un mecanism în două etape, mult discutat (J. W ei s s — 1947) :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- = 2H_2O + I_2$$

$$I_2 + H_2O_2 = 2H^+ + 2I^- + O_2$$

Acizii oxigenaţi oxidează uşor acidul iodhidric. De exemplu, acidul cloric reacţionează practic complet :

$$HClO_3 + 6HI = HCl + 3H_2O + 3I_2$$

Oxizii de azot N_2O şi NO sînt reduşi de acidul iodhidric la amoniac

$$N_2O + 10HI = 2NH_4^+ + 2I^- + H_2O + 4I_2$$

Azotiţii sînt reduşi pînă la oxid de azot şi acidul azotic la acid azotos, după un mecanism dat de E. A b e l (1950) :

$$HNO_2 + HI = NO + 1/2\ I_2 + H_2O$$

$$HNO_3 + 2HI = HNO_2 + I_2 + H_2O$$

Soluţia de acid iodhidric dizolvă sulfurile de plumb, cadmiu, bismut, mercur şi argint (I. M. K o r e n m a n — 1946).

Cu argintul, staniul şi plumbul se formează compuşi de adiţie între iodura formată şi acidul iodhidric. Aproape toate substanţele organice încălzite în tub închis cu acid iodhidric la 250—300°C suferă un proces de hidrogenare profundă.

I o d u r i. Acidul iodhidric fiind un monoacid formează săruri de tipul MI numite ioduri. Este un acid puternic, întrucît la neutralizare degajă o cantitate de căldură normală. Iodurile se pot prepara prin neutralizare, prin acţiunea acidului asupra unui oxid sau carbonat, prin dizolvarea metalului în acid, prin dublă descompunere cu precipitare, reducerea iodaţilor cu fier şi sinteză directă (Fe, Ni, U, Mg, Al). Iodurile metalice sînt compuşi cristalini, coloraţi mai intens decît clorurile şi bromurile. Astfel, iodura de argint este galbenă, iodura de cupru (I) este albă, iodura de mercur (II) roşie sau galbenă, triiodura de cesiu roşie şi heptaiodura de cesiu neagră. Solubilitatea scade în şirul iodurilor de Na, K, Ba, Sr, Ca, Mg şi în şirul Zn, Cd, Au, Pb, Tl (I), Cu (I), Ag, Hg (I). Iodura de sodiu se prepară pe baza reacţiilor :

$$3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

$$2NaIO_3 + 3C = 2NaI + 3CO_2$$

Reducerea are loc cu cărbune de lemn. La temperaturi de peste 65°C cristalizează sarea anhidră. Sub această temperatură cristalizează un dihidrat, iar la temperatură joasă un pentahidrat. Iodura de sodiu se topeşte la 661°C şi fierbe la 1300°C. Este solubilă în apă (la 20°C se dizolvă 179 g NaI în 100 g apă) şi uşor solubilă în alcool absolut.

Iodura de potasiu se prepară prin metoda de mai sus sau pe baza reacției :

$$4K_2CO_3 + Fe_3I_8 = 8KI + Fe_3O_4 + 4CO_2$$

Ea se topește la 677°C și fierbe la 1325°C. Se dizolvă în apă (la 20°C se dizolvă 144 g KI în 100 g H_2O). Este solubilă în alcool metilic și etilic.

Cristalizează într-o rețea de tip clorură de sodiu următoarele ioduri : LiI, NaI, KI, RbI, NH_4I și α — AgI. În rețea de tip clorură de cesiu cristalizează iodurile : β — CsI, NH_4I și TlI. În rețea de tip blendă (ZnS) cristalizează următoarele ioduri : Cu_2I_2 și AgI ; în rețea de tip würtzit cristalizează AgI. Într-o rețea hexagonală stratificată cristalizează iodurile : CdI_2, PbI_2, CoI_2, MgI_2 și CaI_2. Cristalizează în rețea cubică moleculară iodurile : SnI_4 și GeI_4. De asemenea și Hg_2I_2 formează o rețea moleculară. În cadrul iodurilor PI_3, AsI_3, SbI_3, BiI_3 are loc o trecere de la o rețea moleculară la una stratificată.

Formarea iodurilor are loc cu o contracție mai mică de volum decît la celelalte halogenuri. Rezultă diferențe mari de volum molecular între ioduri și celelalte halogenuri, ceea ce explică de ce iodurile dau o serie lacunară de cristale mixte cu clorurile și bromurile aceluiași metal. Iodurile se topesc mai ușor decît clorurile și bromurile și fără descompunere în atmosferă inertă. Fluorul, clorul și bromul acționează asupra iodurilor deplasînd iodul. Astfel, reacțiile cu clorul și bromul și cu acizii clorhidric și bromhidric au constantele de disociere și căldurile de reacție următoare :

$$Cl_2 + 2I^- \rightleftarrows 2Cl^- + I_2 \qquad K = 10^{26}$$

$$Br_2 + 2I^- \rightleftarrows 2Br^- + I_2 \qquad K = 10^{16}$$

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2 \qquad \Delta H = -39 \text{ kcal}$$

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2 \qquad \Delta H = -24{,}6 \text{ kcal}$$

$$KI + HCl = KCl + HI \qquad \Delta H = 6{,}7 \text{ kcal}$$

$$KI + HBr = KBr + HI \qquad \Delta H = 3 \text{ kcal}$$

Aceste date arată că acidul clorhidric și bromhidric nu deplasează acidul iodhidric din ioduri. Iodul este deplasat din ioduri de peroxizii minerali și de anhidridele acizilor minerali (Sb_2O_3, SnO_2, TiO_2 etc.).Cu dioxidul de azot iodurile sînt transformate în azotit și azotat sau în prezența oxigenului numai în azotat :

$$N_2O_4 + O_2 + 2KI = 2KNO_3 + I_2$$

Acidul percloric eliberează iodul la 135°C din iodura de potasiu conform reacției :

$$9HClO_4 + 8KI = 8KClO_4 + 4I_2 + HCl + 4H_2O$$

În multe circumstanțe ionul I^- are un caracter reducător. Astfel soluțiile de ioduri au un caracter alcalin în contact cu aerul și se colorează :

$$2I^- + H_2O + 1/2\ O_2 = 2HO^- + I_2$$

Cu ozonul în soluţie iodurile reacţionează conform reacţiilor (G. Guéron şi M. Prettre — 1936) :

$$I^- + 2O_3 = IO_4^- + O_2$$

$$IO_4^- + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows IO_3^- + I_2 + H_2O$$

Iodurile reacţionează şi cu peroxidisulfaţii (J. M. Kolthoff şi I. K. Miller — 1951) :

$$2S_2O_8^{2-} + 4I^- = 4SO_4^{2-} + 2I_2$$

Sărurile de fier (III) sînt reduse la săruri de fier (II) :

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2$$

Iodurile reduc sărurile de cupru (II) la săruri de cupru (I), acidul arsenic la acid arsenos, hexacianoferatul (III) de potasiu la hexacianoferat (II) :

$$2I^- + 2Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cu^+ + I_2$$

$$3I^- + H_3AsO_4 + 2H^+ \rightleftarrows H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

$$2I^- + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows I_2 + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Permanganatul de potasiu oxidează iodurile la iodaţi în soluţie neutră cantitativ :

$$2MnO_4^- + I^- + H_2O = IO_3^- + 2MnO_2 + 2HO^-$$

Hipocloriţii, azotiţii, cloraţii, cromaţii precipită iodul din ioduri la un *p*H scăzut.

Iodurile formează compuşi de adiţie : $AsI_3 \cdot 3S_8$; $SbI_3 \cdot 3S_8$; $CI_2 = CI_2 \cdot 4S_8$. Există ioduri duble care pot fi considerate combinaţii complexe derivate de exemplu de la acizii :

$$H[AgI_2],\ H[HgI_3],\ H[SnI_3],\ H_2[PtI_6]\cdot 9H_2O,\ HTeI_5\cdot 8H_2O \text{ etc.}$$

Prin asocierea ionului I^- cu un halogen se obţin poliioduri şi halogenoioduri. Formarea acestor complecşi explică solubilitatea marcată a iodului în soluţii de halogenuri metalice. Dintre poliioduri au fost obţinute săruri care derivă de la ionii I_3^-, I_5^-, I_7^-, I_9^- prin agitarea la rece a unei ioduri cu iod în exces. Ionul I^- tinde să coordineze uşor molecule de iod. Existenţa echilibrului :

$$KI + I_2 \rightleftarrows KI_3 \text{ sau } I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$$

este dovedită de solubilitatea iodului în ioduri, de măsurări crioscopice, de conductibilitatea mai mică a soluţiilor de ioduri care conţin iod, de spectrele de absorbţie. În dizolvanţi organici asocierea este şi mai puternică.

Recunoaştere şi determinare. Ionul I^- poate fi determinat gravimetric sub formă de iodură de argint :

$$KI + AgNO_3 = AgI + KNO_3$$

în soluţie azotică. Solubilitatea sa este practic nulă ($3 \cdot 10^{-6}$ g/l). Trebuie să se lucreze în soluţie diluată pentru a reduce adsorbţia sării de argint solubile pe precipitat. Iodura de paladiu (II) este roşie brună şi puţin solubilă în apă. Iodura de plumb (II) galbenă este solubilă în apă la cald şi precipită la rece ca paiete aurii. Iodura de mercur (II) roşie este solubilă în exces de iodură. Iodurile pot fi oxidate la iod liber de acidul azotos, apa de clor sau brom. Iodul format poate fi titrat cu tiosulfat în prezenţa amidonului ca indicator.

Întrebuinţări. Iodura de sodiu este folosită în medicină. Iodura de potasiu se foloseşte în terapeutică deşi acţionează nefavorabil asupra inimii. Se mai foloseşte în industria fotografică şi la prepararea altor combinaţii cu iodul. Iodura de amoniu se foloseşte şi ea în terapeutică. Acidul iodhidric contribuie la lămurirea constituţiei multor substanţe organice. Fiind un produs de laborator, acidul iodhidric are întrebuinţări limitate.

COMBINAŢIILE OXIGENATE ALE IODULUI

Cei mai importanţi compuşi oxigenaţi ai iodului sînt conţinuţi în tabelul 35. Se observă apariţia sărurilor de iod (I) şi iod (III) precum şi numărul mare de acizi periodici bine caracterizaţi. Această serie de acizi periodici scoate totodată în evidenţă necesitatea unei nomenclaturi sistematice în chimia minerală.

Iodul formează combinaţii cu caracter salin în care funcţionează ca element electropozitiv monovalent. Existenţa ionului I^+ care apare în echilibrul :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

solvatat sau pur ca ion monoatomic trebuie admisă pentru a explica proprietăţile ionice ale soluţiilor de iod. Concentraţia şi stabilitatea ionilor I^+ este mică deoarece iodul posedă şase electroni în stratul *O*. Conductibilitatea foarte mică a iodului topit se explică prin acest echilibru, mult deplasat spre stînga. În apă concentraţia I^+ este mică din cauza combinării cu HO^-. În dizolvanţi inerţi donori de electroni (ce conţin azot sau oxigen) care completează octetul ionului I^+ printr-un dublet, acest ion se stabilizează şi concentraţia creşte. Apa îl stabilizează ca $[IOH_2]^+$, piridina ca $[IPy]^+$, $[IPy_2]^+$ etc. Soluţiile alcoolice de iod sînt conductibile datorită acestei stabilizări şi creşterii concentraţiei formelor ionice. În piridină iodul şi piridina migrează la catod (G. K ö r t u m şi H. W i l s k i — 1953) :

$$I_2 + nPy \rightleftarrows [IPy_n]^+ + I^-$$

Tabelul 35. **Compuşii oxigenaţi ai iodului**

Gradul de oxidare	Oxizii	Acizii	Sărurile
1	necunoscut	HIO acid monoxiiodic (I) sau hipoiodos	Iodaţi (I) sau hipoioodiţi MeIO, săruri de iod (I) sau săruri hipoiodoase
3	necunoscut	necunoscut	săruri de iodozil sau săruri de iod (III)
4	I_2O_4 iodat de iodozil, I_4O_9 iodat iodos	—	—
5	I_2O_5 demipentaoxid de iod	HIO_3 acid trioxoiodic (V)	Iodaţi(V) $MeIO_3$ Derivaţi de iodil IO_2F
7	necunoscut	Acizi periodici HIO_4 tetraoxoiodic (VII) metaperiodic	KIO_4
		$H_4I_2O_9$ enneaoxidiiodic (VII) dimezoperiodic	$K_4I_2O_9$
		H_3IO_5 pentaoxoiodic (VII) mezoperiodic	Ag_3IO_5
		H_5IO_6 hexaoxoiodic (paraperiodic)	$Ca_5(IO_3)_2$
		H_6IO_6 heptaoxoiodic (VII) (ortoperiodic)	

Concentraţia în mediu solvatat este atît de mare încît poate schimba ionii H^+ ai unei răşini sulfonate RSO_3H (Amberlit IR 100 H) :

$$RSO_3H + I^+_{solv} \rightleftarrows RSO_3I + H^+ + \text{dizolvant}$$

Dintre combinaţiile iodului monovalent pozitiv prezintă un caracter ionic pronunţat cele ce aparţin tipurilor IPy_2X unde X = nitrat sau perclorat şi IPyX unde X = nitrat, acetat, benzoat. Combinaţiile iodului monovalent pozitiv cu anioni puternic polarizabili ca ICN, ICNO, ICNS, IN_3 au un caracter mai covalent.

Aceste combinaţii se obţin în soluţii de dizolvanţi organici (eter, cloroform etc.), de obicei prin dublu schimb. De exemplu :

$$AgCNO + I_2 = AgI + ICNO$$

Tratînd un carboxilat de argint pulverizat şi sub formă de suspensie în benzen cu o soluţie de iod în benzen, la rece, are loc reacţia (A. Simonini — 1893, C. Prévost — 1933):

$$2Ag(RCO_2) + I_2 = AgI + I\,[Ag(RCO_2)_2]$$

În acelaşi mod M. I. Uschakow (1934) a realizat reacţia dintre iod şi azotat de argint :

$$AgNO_3 + I_2 = AgI + INO_3$$

Trecînd soluţia de azotat de iod printr-o răşină schimbătoare de ioni şi eluînd-o cu acid sulfuric se obţine I_2SO_4 (T. Kikindai — 1956).

Percloratul de iod ($IClO_4 \cdot 2H_2O$) se formează intermediar în reacţia :

$$AgClO_4 + I_2 = AgI + IClO_4$$

şi se descompune în soluţie eterică în exces de $AgClO_4$ (M. Gomberg— 1923) :

$$IClO_4 + AgClO_4 = AgI + 2ClO_4$$

Cianura de iod se formează trecînd un curent de clor printr-o soluţie ce conţine iod şi ioni CN^- (E. Zmaczynski — 1926). Tratînd sărurile de argint cu iod în cloroform sau piridină se formează după proporţia piridinei doi compuşi, conform reacţiilor (H. Carlsohn — 1932) :

$$AgX + Py + I_2 = AgI + (IPy)X$$

$$AgX + 2Py + I_2 = AgI + (IPy_2)X$$

Se cunosc astăzi numeroşi compuşi în care X este un radical organic, azotat, perclorat, sulfat şi acetat : $IPyNO_3$, $I(Py_2)NO_3$, $I(Py_2)ClO_4$, $I(Py_2)C_2H_3O_2$. Aceste combinaţii tratate cu hidroxizi, trec în oxidul de iod sau produşii de disproporţionare ai hidroxidului instabil :

$$2(IPy)X + 2KOH = 2IPyOH + 2KX = (IPy)_2O + H_2O + 2KX$$

Sărurile iodului monovalent pozitiv hidrolizează şi se transformă în acid iodic :

$$IPy_2NO_3 + HOH = IPyOH + PyHNO_3$$

$$5IPyOH = 2I_2 + PyHIO_3 + 2H_2O + 4Py$$

Ionii I^+ reacţionează cu iodurile oxidîndu-le la iod, sulfitul este oxidat la sulfat şi aurul la aur trivalent (V. Finkelstein — 1926) :

$$I^+ + I^- = I_2$$

$$SO_3^{2-} + I^+ + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + I^-$$

$$3(IPy_2)NO_3 + Au = Au^{3+} + 3NO_3^- + 3/2\ I_2 + 6Py$$

Reacţia ultimă este în acord cu poziţia I^+ în seria tensiunilor (V. Finkelstein — 1926). Sărurile iodului monovalent substituie hidrogenul cu iodul din compuşii organici, mai ales din cei aromatici. Tratînd aceste săruri cu hidroxid de sodiu se formează bazele IPyOH şi IPy_2OH care trec în anhidrida respectivă separabilă ca atare :

$$2IPy_2OH = I(Py) - O - I(Py) + H_2O + 2Py$$

Electroliza $I(Py)_2NO_3$ în cloroform sau metanol produce iod la catod :

$$I^+ + 1e^- = 1/2\ J_2$$

Acidul hipoiodos. E. Mitscherlich (1827) a preparat din iod și hidroxid de sodiu o combinație pe care J. von Liebig (1838) a considerat-o ca sare a acidului hipoiodos. Köhne (1845) a demonstrat formarea acidului hipoiodos într-o suspensie de oxid de mercur (II) și iod în apă. C. F. Schönbein (1861) a arătat că acidul hipoiodos se formează la tratarea apei de iod cu hidroxizi.

Preparare. Acidul hipoiodos se obține numai în soluție apoasă agitînd iod fin pulverizat cu o suspensie de oxid galben de mercur, proaspăt precipitat și filtrînd iodura de mercur (II) printr-o pătură de oxid de mercur (II) sau azbest (L. R. Taylor — 1896) :

$$HgO + H_2O + 2I_2 = HgI_2 + 2HIO$$

Oxidul de mercur (II) poate fi înlocuit cu oxid de argint, sulfat, carbonat, azotat sau acetat de argint (M. L. Josien și C. Courtial — 1949). În reacția de mai sus soluția se decolorează la început. Această soluție are putere oxidantă. Apoi soluția se colorează ușor cu formare de acid iodic conform reacțiilor :

$$3HIO = IO_3^- + 2I^- + 3H^+ \qquad \Delta H = 32 \text{ kcal}$$

$$2IO_3^- + 2I^- + 12H^+ = 2I_2 + 6H_2O$$

Acidul hipoiodos se formează și prin hidroliza iodului :

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + H^+ + HIO$$

Neglijînd disocierea acidului hipoiodos, prezența ionilor I_3^+, I_3^-, I_5^+, constanta de disociere a echilibrului de mai sus s-a evaluat la $3 \cdot 10^{-13}$ la 25°C (W. C. Bray și E. L. Connelly — 1911). Soluția brună cu miros de șofran (de acid hipoiodos) se purifică extrăgînd iodul cu cloroform. Acidul hipoiodos mai rezultă prin hidroliza IN_3, NI_3, RCONHI etc.

Proprietăți. Soluțiile de acid hipoiodos au miros de șofran sau de iodoform. Ele sînt instabile și decolorante. Caracterul amfiprotic al acidului hipoiodos se poate reprezenta prin reacțiile :

$$HIO \rightleftarrows H^+ + IO^- \rightleftarrows HO^- + I^+$$

Acidul hipoiodos este un acid foarte slab cu o constantă de disociere mai mică decît a acidului hipocloros, care după M. L. Josien și G. Sourisseau (1950) este $K_a = \frac{[IO^-]\ [H^+]}{[HIO]} = 2 \cdot 10^{-10}$. Fiind un oxidant

puternic, decolorează mai repede decît omologii săi (HClO și HBrO) indigoul și alte substanțe organice. Oxidează ureea și descompune violent apa oxigenată :

$$6HIO + CO(NH_2)_2 = CO_2 + N_2 + 5H_2O + 3I_2$$

$$2HIO + H_2O_2 = O_2 + I_2 + 2H_2O$$

Alcoolul din soluțiile de iod este de asemenea oxidat. Puterea oxidantă poate fi apreciată din valorile potențialelor normale de oxidare :

$$H^+ + HIO + e^- = 1/2I_2 + H_2O \qquad E_0 = 1{,}45 \text{ V (în mediu acid)}$$

$$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2HO^- \quad E_0 = 0{,}49 \text{ V (în mediu bazic)}$$

Acidul hipoiodos fiind un monoacid formează săruri de tipul MIO, numite hipoiodiți. Amestecate cu ioduri, hipoiodiții se obțin prin dizolvarea iodului în soluție apoasă diluată și rece de hidroxizi sau carbonați alcalini :

$$I_2 + 2KOH = KI + KIO + H_2O$$

Un exces de hidroxizi stabilizează hipoiodiții împiedicînd transformarea în iodat, pe cînd hidrogeno-carbonații îi descompun :

$$2HIO + IO^- = IO_3^- + 2I^- + 2H^+$$

$$KIO + KI + 2KHCO_3 = I_2 + 2K_2CO_3 + H_2O$$

Hipoiodiții sînt puternic hidrolizați. Ei oxidează sulfatul manganului divalent la dioxid de mangan, sărurile de plumb la dioxid de plumb, cele de fier divalent la hidroxid de fier (III) :

$$Mn^{2+} + 2I_2 + 4KOH = MnO_2 + 4KI + 2H_2O$$

Prin adăugare de alcooli la soluțiile alcaline de iod se formează iodoform :

$$4I_2 + 6KOH + C_2H_5OH = CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O$$

Tiosulfatul de sodiu este oxidat de hipoiodiți în sulfat de sodiu :

$$Na_2S_2O_3 + 4NaIO + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + 4NaI + H_2O$$

Dioxidul de sulf în exces sau sulfiții reduc hipoiodiții la ioduri :

$$NaIO + Na_2SO_3 = NaI + Na_2SO_4$$

Cianurile sînt transformate în cianați iar sulfocianurile în cianați și trioxid de sulf :

$$NaIO + CN^- = NaI + CNO^-$$

$$4NaIO + CNS^- = 4NaI + CNO^- + SO_3$$

Cinetica descompunerii acidului hipoiodos și a sărurilor sale este amplu studiată (**M. L. J o s i e n — 1949**). **În mediu acid sau neutru unde lipsesc ionii IO^- este plauzibilă reacția :**

$$5HIO = 2I_2 + HIO_3 + 2H_2O$$

În mediu alcalin, reacția dominantă este :

$$HIO + 2IO^- + HO^- = IO_3^- + 2I^- + H_2O$$

far în mediu foarte alcalin, unde întreaga cantitate de iod se găsește sub iormă de ioni IO^-, reacția cea mai probabilă este :

$$3IO^- = IO_3^- + 2I^-$$

Ordinul reacției variază cu timpul, trecînd de la ordinul trei în mediu foarte alcalin la ordinul doi în mediu mai puțin alcalin.

Oxizii iodului. Singurul oxid adevărat al iodului este pentaoxidul de diiod I_2O_5, adică anhidrida iodică. Totuși s-au mai semnalat oxizii IO, I_2O_3, IO_4. Pe lîngă aceștia s-au mai pus în evidență oxizi cu piridina $(IPy_2)O$, $(IPy)_2O$. Se cunosc doi oxizi cărora li se atribuie o constituție salină : iodatul de iod trivalent $I(IO_3)_3$ sau I_4O_9 și iodatul de iodil $(IO)(IO_3)$ sau I_2O_4.

Oxidul iodului monovalent pozitiv este stabil deci numai sub forma compușilor cu piridina. Monoxidul de iod IO a fost pus în evidență prin analiza spectrală a unui amestec de vapori de iod și oxigen excitat prin scîntei electrice (E. H. C o l e m a n și colab. 1948) și în flacăra de combustie a unor compuși organici ai iodului. J. O g i e r (1877) a admis că se formează trioxid de diiod I_2O_3 în reacția dintre ozon și iod. Existența sa este îndoielnică, deși s-au descris în literatură o serie de compuși de adiție ai acestuia. Nu se poate separa în reacția de descompunere a anhidridei iodice în acid sulfuric (I. M a s s o n și C. A r g u m e n t — 1938) :

$$I_2O_5 \longrightarrow I_2O_3 + O_2$$

Se formează $I_2O_3 \cdot SO_3$ la prepararea tetraoxidului de diiod I_2O_4 din acid sulfuric și acid iodic.

Pentaoxidul de diiod. Anhidrida iodică a fost descoperită de J.L. G a y-L u s s a c (1813) și H. D a v y (1815) prin oxidarea iodului cu dioxid de clor sau acid azotic fumans. G. S a l e t (1875) l-a observat în flacăra oxihidrică în care se injectează un curent de vapori de iod.

P r e p a r a r e. Deși reacția de formare a anhidridei iodice este teoretic exotermă, tentativele de a-l obține din elemente nu au dat rezultate (M. B e r t h e l o t — 1877). Anhidrida iodică se poate obține prin oxidarea iodului cu euclorină (ClO_2 și Cl_2) la cald (H. D a v y — 1815) cu dioxid de clor (V. A. J a c q u e l a i n — 1850), cu pentaoxid de diazot (M. G u i c h a r d — 1909) sau cu acid azotic concentrat la cald (H. L e s-

c o e u r — 1889). Metoda cea mai indicată se bazează pe încălzirea acidului iodic la circa 170°C (E. M o l e s, A. P e r e z V i t o r i a — 1932) :

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O \qquad \Delta H = -2{,}1 \text{ kcal}$$

Pentru a-l obţine pur se încălzeşte acidul iodic în curent de oxigen la 200°C sau de aer la 235—240°C. Peste 250°C se descompune. Se poate recristaliza prin răcire dintr-o soluţie de HNO_3 50% (E. M o l e s şi A. P a r t s — 1933).

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Anhidrida iodică este un compus microcristalin alb. Este delicvescent şi foarte solubil în apă (la 13°C se dizolvă de 1,874 ori greutatea apei). Este descompus de lumina solară. Se descompune termic între 250 şi 300°C. Este probabil ca reacţia să fie reversibilă la o temperatură foarte înaltă, motiv pentru care nu poate fi sintetizat.

P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e. Pentaoxidul de diiod este anhidrida acidului iodic. Are un caracter oxidant. Este redus de hidrogen la 250°C şi sub presiune :

$$I_2O_5 + 5H_2 = I_2 + 5H_2O$$

Compuşii organici, carbonul, sulful, amoniacul, dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat sînt oxidaţi violent. Sub 250°C oxidează cocsul, borul, siliciul etc. La 170°C oxidează oxidul de carbon la dioxid de carbon (A. D i t t e — 1870) şi mai uşor în prezenţa unor substanţe (acetilenă, etilenă, oleum) :

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

Reacţia s-a utilizat pentru dozarea oxidului de carbon în aer. Dacă pentaoxidul de diiod este activat cu $I_2(SO_4)_3$ oxidează oxidul de azot (M. S c h u t z e — 1949). Reacţionează cu acidul clorhidric formînd apă şi triclorură de iod.

C o m b i n a ţ i i l e i o d u l u i t r i v a l e n t. Ionul de iod trivalent pozitiv se formează într-un mediu puternic oxidant şi anhidru pentru a evita hidroliza. Aceşti compuşi indică apariţia caracterului metalic la iod. În afară de triclorura de iod (J. L. G a y - L u s s a c) care are un slab caracter ionic, se discută în literatură azotatul, acetatul, fosfatul şi percloratul iodului trivalent.

Acetatul de iod se prepară oxidînd iodul dizolvat în anhidridă acetică cu acid azotic fumans la 40—50°C sau tratîndu-l cu oxid de diclor în acid acetic anhidru (P. S c h u t z e n b e r g e r — 1861). Evaporînd în vid, se obţine un compus incolor cu formula $(CH_3CO_2)_3I$ cristalizat în sistemul hexagonal, sensibil în aerul umed.

Prin electroliza unei soluţii de acetat de iod în anhidridă acetică cu un catod de platină argintată, se formează la catod iodura de argint. Deci se trage precis concluzia că există cationi de iod.

Prin acţiunea acidului azotic fumans asupra unui amestec de iod, acid fosforic şi anhidridă fosforică se formează fosfatul de iod IPO_4 (F.

F i c h t e r şi S. S t e r n — 1928). Acesta este o substanţă cristalină care hidrolizează cu apa conform reacţiei :

$$5IPO_4 + 9H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 5H_3PO_4$$

Percloratul de iod a fost obţinut sub formă de ace galbene-verzui $I(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$, prin acţiunea ozonului asupra unei soluţii răcite de iod în acid percloric anhidru (P. S c h u t z e n b e r g e r — 1861):

$$I_2 + 6HClO_4 + O_3 = 2I(ClO_4)_3 + 3H_2O$$

Este insolubil în dizolvanţi organici. Hidrolizează în prezenţa umidităţii :

$$5I(ClO_4)_3 + 9H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 15HClO_4$$

Prin încălzirea unei soluţii de HIO_3 în acid sulfuric concentrat se formează un sulfat bazic care reacţionează cu trioxidul de sulf şi formează sulfatul de iod trivalent sub forma unor cristale galbene prismatice (F. F i c h t e r, H. K a p p e l e r, L. H e l f e r — 1915):

$$(IO)_2SO_4 + 2SO_3 = I_2(SO_4)_3$$

În literatură se mai descrie azotatul de iod trivalent, triclorura de iod şi derivaţii acidului mono-, di-, triclor acetic (J. K l e i n b e r g — 1946). Sărurile iodului trivalent hidrolizează foarte uşor :

$$I^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows I(OH)_3 + 3H^+$$

$$5I(OH)_3 = I_2 + 3HIO_3 + 6H_2O$$

În mediu alcalin are loc disproporţionarea :

$$3I(OH)_3 = HI + 2HIO_3 + 3H_2O$$

Sărurile iodului trivalent prezintă un caracter oxidant. Ele oxidează iodurile, sulfiţii, acidul oxalic etc. :

$$I^{3+} + I^- = I_2$$

$$2H_2SO_3 + 2H_2O + I^{3+} = 2SO_4^{2-} + 8H^+ + I^-$$

Iodatul de iod. A fost preparat trecînd oxigenul ozonizat printr-o soluţie cloroformică de iod la 40—50°C (F. F i c h t e r şi F. R o h n e r — 1910) sau executînd reacţia în fază gazoasă la 40—60°C (R. K. B a h l şi J. R. P a r t i n g t o n — 1935).

Altă metodă constă în tratarea acidului fosforic anhidru cu acid iodic şi încălzind lent pînă apar vapori violeţi de iod. Prin tratare cu acid sulfuric, precipitatul se aglomerează şi se usucă (F. F i c h t e r şi H. K a p p e l e r — 1915). Substanţa albă-gălbuie care se obţine are compoziţia I_4O_9. S-a presupus că acest compus este un iodat de iod $I(IO_3)_3$. Produşii hidrolizei parţiale reprezintă un argument :

$$3I(IO_3)_3 + 9H_2O = 3I(OH)_3 + 9HIO_3$$

Stadiile următoare ale procesului de hidroliză sînt reprezentate de reacţiile :

$$3I(OH)_3 = 2HIO_3 + HI + 3H_2O$$

$$5HI + HIO_3 = 3H_2O + 3I_2$$

Tratarea acestui oxid cu acid clorhidric duce la formarea monoclorurii de iod :

$$I_4O_9 + 18HCl = 4ICl + 9H_2O + 7Cl_2$$

Încălzindu-l la 120°C se descompune repede :

$$4I_4O_9 = 6I_2O_5 + 2I_2 + 3O_2$$

Există cîteva combinaţii în care intervine ionul IO^+ numit iodil. Se cunoaşte un iodat, un azotat şi sulfaţi de iodil.

Iodatul de iodil $IO(IO_3)$ (dioxidul de iod). A fost preparat de E. Millon (1844) prin hidroliza „sulfaţilor de iod". H. Kappeler (1911) şi T. Kikindai (1956) au precizat modul de obţinere.

Iodul pulverizat se agită cu de o sută de ori cantitatea de acid azotic concentrat ce conţine 0,05—0,8 molecule apă pe moleculă de acid. Precipitatul galben se separă de puţin iod depus la fund şi se filtrează în absenţa umidităţii. Este un compus galben cristalin, nehigroscopic cu formula I_2O_4.

Se mai poate prepara prin acţiunea acidului sulfuric concentrat asupra acidului iodic. Amestecul de combinaţii $I_2O_3 \cdot H_2SO_4$ şi $I_2O_4 \cdot H_2SO_4$ formate în prima parte a reacţiei se presupune că reacţionează astfel :

$$I_2O_3 \cdot H_2SO_4 + 2HIO_3 = 2I_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O$$

$$I_2O_4 \cdot H_2SO_4 = I_2O_4 + H_2SO_4$$

Densitatea sa la 10°C este 4,2. Este solubil în acetonă şi insolubil în apă rece. Căldura îl descompune între 75 şi 130°C în iod şi oxigen. Apa caldă îl hidrolizează :

$$5I_2O_4 + 4H_2O = 8HIO_3 + I_2$$

În soluţie alcalină sau acidă se comportă conform reacţiilor :

$$3I_2O_4 + 6HO^- = 5IO_3^- + I^- + 3H_2O$$

$$I_2O_4 + 8H^+ + 8Cl^- = 3Cl_2 + 2ICl + 4H_2O$$

Nu există dovezi că în acest compus iodul este tetravalent, ci că este tri şi pentavalent. Dioxidul de iod este un compus diamagnetic. Formula IO_2 prezintă un electron impar. Diamagnetismul dovedeşte că în solid nu există unităţi IO_2. Probabil este vorba de un dimer.

Azotatul de iodil $IO(NO_3)$. Agitînd iodul pulverizat cu 50 sau 100 ori greutatea sa de acid azotic anhidru se depune un compus galben care se

filtrează şi se păstrează în exsicator pe hidroxid de potasiu. Se descompune în pentaoxid de diiod şi trioxid de diazot :

$$2IO(NO_3) = I_2O_5 + N_2O_3$$

Prin hidroliză se formează iod şi acid iodic :

$$5IO(NO_3) + 4H_2O + xHNO_3 = I_2 + 3HIO_3 + (5 + x)HNO_3$$

Sulfatul de iodil. Se pare că în momentul de faţă este admisă existenţa compusului $(IO)_2SO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (T. Kikindai — 1956). Compusul are aspectul unor cristale galbene.

Derivaţii organici ai iodului. În multe combinaţii organice iodul are rolul unui ion pozitiv legat mai mult sau mai puţin ionic. În aceşti compuşi, iodul este mono sau trivalent pozitiv. Astfel, iodurile acizilor sulfonici reacţionează cu bazele înlocuindu-se iodul cu un metal sau cu hidrogen (R. Otto şi J. Tröger — 1891) :

$$CH_3-C_6H_4-SO_2I + KOH \longrightarrow CH_3-C_6H_4-SO_2K + IOH$$

Hidroliza acestor compuşi descrişi de chimia organică atestă existenţa iodului pozitiv.

Iodul policovalent există în combinaţiile organice $R-I=O$ numite iodosocombinaţii, în $R-IO_2$ numite iodoxicombinaţii şi în compuşi de tipul R_2I în care iodul posedă nouă electroni în stratul extern. Ultimele combinaţii pierd un electron şi se transformă într-un cation monovalent $[R_2I]^+$ numit iodoniu (C. Willgerodt — 1885, I. Masson — 1931).

Prin acţiunea clorului sau a diclorurii de sulfuril asupra unei ioduri aromatice dizolvate în tetraclorură de carbon se obţin cloruri de tipul $ArICl_2$ care cristalizează la rece (C. Willgerodt — 1885) :

$$C_6H_5I + Cl_2 = C_6H_5ICl_2$$

$$C_6H_5I + SO_2Cl_2 = C_6H_5ICl_2 + SO_2$$

Din cauza agresivităţii fluorului se obţin fluoruri RIF_2 prin reacţia (R. Weinland şi W. Stille — 1903) :

$$RIO + 2HF = RIF_2 + H_2O$$

Avînd un punct de topire foarte scăzut sînt greu cristalizabile. Aceste combinaţii reacţionează cu hidroxizii alcalini şi hidrolizează cu apa :

$$RICl_2 + 2KOH = RIO + 2KCl + H_2O$$

$$C_6H_5ICl_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5IO + 2HCl$$

Datorită mobilităţii clorului sînt oxidanţi şi cloruranţi.

Iodosocombinaţiile se obţin prin reacţia clorurilor cu apă, carbonaţi sau hidroxizi (G. Ortoleva — 1893). Oxizii „iodoso" sînt compuşi microcristalini alb-gri cu miros caracteristic. Sînt puţin solubili în apă sau în dizolvanţi organici. Se dizolvă în acizi minerali sau organici, dînd

compuși cristalizabili. De la iodosobenzen C_6H_5IO se formează $C_6H_5I(CH_3CO_2)_2$, $C_6H_5I(NO_3)_2$, $C_6H_5I(C_2O_4)$, $C_6H_5I(CrO_4)$ etc. Se disproporționează ușor :

$$2RIO = RI + RIO_2$$

Compușii „iodoxi" RIO_2 sînt derivați organici de la iodul pentavalent. Ei se obțin prin acțiunea hipocloriților, hipobromiților sau permanganaților asupra iodurilor, iodosocombinațiilor sau prin dismutația acestora. Se prezintă sub formă de cristale incolore, puțin solubile în dizolvanți organici, cu presiune de vapori mică fără a fi polimeri. Au un caracter mai slab oxidant decît iodosocombinațiile. Reacționează cu acidul clorhidric și fluorhidric, conform reacțiilor :

$$RIO_2 + 4HCl = RCl + ICl + Cl_2 + 2H_2O$$

$$RIO_2 + 2HF = RIOF_2 + H_2O$$

Prezintă un carater amfoter. Iodoxibenzenul reacționează cu acidul sulfuric și percloric formînd cristale de $C_6H_5IO_2 \cdot H_2SO_4$ și $C_6H_5IO_2 \cdot HClO_4$ susceptibile să conțină ionii $[C_6H_5IO_2H]^+ HSO_4^-$ și $[C_6H_5IO_2H]^+ ClO_4^-$. Față de baze se comportă ca un acid slab.

Sărurile de iodoniu au fost preparate prima dată de V. Meyer și Ch. Hartmann (1894), tratînd iodosoderivații cu acid sulfuric. Hidroxidul bazei iodoniu se obține în urma reacției :

$$ArIO + ArIO_2 + AgOH = Ar_2IOH + AgIO_3$$

Acești compuși se mai prepară prin reacția (C. Willgerodt — 1897, I. Masson și H. H. Race — 1937) :

$$4ArHgCl + 2ClI = (Ar_2I)_2(HgCl_4) + Hg_2Cl_2 + Hg$$

Sărurile de iodoniu sînt ușor solubile în apă și se descompun termic :

$$[Ar_2I]\ X = ArI + ArX$$

Cationii iodoniu substituie cationii unor combinații complexe : $[Ar_2I]_2\,[PtCl_6]$, $[Ar_2I]_2\,[HgCl_4]$ etc. În soluție se pot obține bazele corespunzătoare. După Madlin (1935), distanța dintre doi atomi de iod ai combinației $[(C_6H_5)_2I]I$ este 3,5 Å ceea ce demonstrează structura sa ionică. Întrucît trecerea de la iodobenzen la iodura de difeniliodoniu nu micșorează diamagnetismul, înseamnă că compusul poliiodat este ionic (P. Pascal, A. Pacault și C. Jamet — 1948). Aceleași date magnetice arată că legătura dintre clor și iod și dintre oxigen și iod în $C_6H_5ICl_2$, C_6H_5IO, $C_6H_5IO_2$ este covalentă.

Acidul iodic. Acidul iodic a fost descoperit de L. J. Gay-Lussac și H. Davy în anul 1813. Se cunoaște numai forma *meta* HIO_3 a hidroxidului iodului pentavalent $I(OH)_5$. Forma *orto* nu este cunoscută ca atare ci sub forma iodoxicombinațiilor.

Stare naturală. Acidul iodic se găsește sub formă de sare de sodiu în salpetru de Chile. Se mai găsește în natură ca iodat de calciu numit lautarit. Urme de iodați se găsesc în apa de mare.

Preparare. Acidul iodic se formează prin hidroliza unor combinații ale iodului, prin oxidarea iodului sau a iodurilor, din iod în soluții alcaline, prin acțiunea sărurilor de argint asupra iodului etc. :

$$6CH_3COOAg + 3H_2O + 3I_2 = 5AgI + AgIO_3 + 6CH_3COOH$$

$$5AgIO_3 + 3H_2O + 3I_2 = 5AgI + 6HIO_3$$

Prepararea acidului iodic se poate realiza prin oxidarea iodului. Cel mai bun oxidant este acidul azotic cu densitatea 1,52. Iodul se tratează în porțiuni cu acid azotic concentrat în exces, încălzind ușor (E. Millon — 1844, H. Kämmerer — 1861) :

$$I_2 + 8H^+ + 10NO_3^- = 2IO_3^- + 10NO_2 + 4H_2O$$

Se decantează și se usucă cristalele sau se concentrează soluția pînă la cristalizare. Reziduul este dizolvat în puțină apă și apoi evaporat din nou pînă la sec, încălzind pînă la 200°C, pentru a îndepărta complet acidul azotic. Reziduul de pentaoxid de diiod se dizolvă din nou în puțină apă caldă și se răcește lichidul siropos obținut, cînd se separă cristale rombice.

Acidul iodic se mai poate obține oxidînd iodul cu clor (J. L. Gay-Lussac—1813), cu dioxid de clor (H. Davy), cu acizi cloric sau bromic (H. Kämmerer —1871) :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

Acizii clorhidric sau bromhidric se elimină cu oxid de argint. Iodul poate fi oxidat cu hipoclorit. E. Rechard (1874) folosește hipocloritul de calciu :

$$5Ca(ClO)_2 + 2I_2 + 2H_2O = 2Ca(IO_3)_2 + 3CaCl_2 + 4HCl$$

Iodul poate fi oxidat cu clorat de potasiu (V. A. Jaquelain—1850) în prezența acidului azotic drept catalizator (M. Schlötter — 1905) :

$$5KClO_3 + 3I_2 + 3H_2O = 5KIO_3 + HIO_3 + 5HCl$$

Iodul se disproporționează în mediu alcalin conform reacției :

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

Pentru a separa iodura de potasiu de iodatul de potasiu se dizolvă iodura în alcool sau se precipită iodatul ca iodat de bariu. Oxidarea întregii cantități de iod din reacția de mai sus se face barbotînd un curent de clor. Tratînd o soluție de iodat de bariu cu acid sulfuric diluat (20%) în exces, la fierbere și filtrînd sulfatul de bariu format se obține o soluție de acid iodic impură din cauza solubilității sulfatului de bariu. Se poate purifica prin recristalizare din acid azotic.

Acidul iodic poate fi preparat pe cale electrolitică într-o celulă cu diafragmă. În cilindrul interior se găsește o soluție de acid clorhidric și

iod, pe cînd în spaţiul catodic o soluţie de acid azotic. Anodul este construit din platină, iar catodul din cupru aurit (reducerea acidului azotic pe aur este mai slabă decît pe platină). Ca reacţii se pot scrie

$$2HCl + I_2 = 2ICl + 2H^+ + 2e^-$$

$$ICl + 3H_2O = HIO_3 + HCl + 4H^+ + 4e^-$$

Din soluţia anodică cristalizează acidul iodic (H. H. Willard, R. R. Ralston — 1932).

Proprietăţi fizice. Acidul iodic solid este incolor.

Acizii cloric, bromic şi iodic nu posedă proprietăţi care să varieze continuu de la primul la ultimul cum rezultă din căldurile de formare. Acidul iodic este mai stabil deoarece soluţia poate fi evaporată pînă la cristalizare, pe cînd ceilalţi se descompun la o concentraţie de peste 50%.

Acidul iodic cristalizează în două forme distincte, aparţinînd sistemului ortorombic, care nu trec una în alta. Structura modificaţiei α a fost determinată (M. T. Rogers, L. Helmholtz — 1941). Cristalul conţine grupe IO_3 piramidale (fig. 55, *a*) legate prin legături de hidrogen. Distanţele dintre oxigen şi iod sînt 1,80 Å, iar a treia la care este legat hidrogenul de 1,89 Å. Unghiurile sînt de $98 \pm 3°$. La distanţe mult mai mici decît necesită interacţiunile J. D. van der Waals (2,45 Å ; 2,70 Å ; 2,95 Å) se află alţi trei atomi de oxigen în jurul iodului care completează un octaedru foarte deformat (fig. 55, *b*). Fiecare grupă

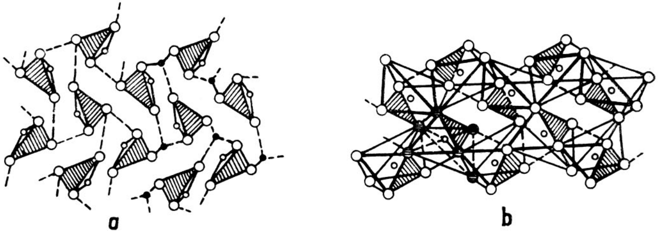


Fig. 55

IO_3 este legată de celelalte prin două legături de hidrogen formînd lanţuri (A. F. Wells — 1949). Legăturile de hidrogen sînt puternice (J. Donohue — 1952).

Densitatea acidului iodic la 0°C este 4,869. Variaţia rapidă a densităţii cu concentraţia indică o condensare moleculară. P. G. N. Nayar (1934) a tras concluzii asupra condensării moleculare din discontinuităţile observate în variaţia densităţii, conductibilităţii, viscozităţii, susceptibi-

lităţii magnetice şi parachorului. În mod analog au fost interpretate măsurătorile crioscopice şi ebulioscopice. Condensarea acidului iodic este puţin precizată.

În literatura de specialitate pe lîngă acidul iodic cu formula HIO_3 mai sînt indicate speciile : $IO(OH)_3$ care nu se cunoaşte nici liber nici ca săruri, ci doar ca un derivat de substituţie cu fluorul, acidul mezoiodic $H_2I_4O_{11}$ sau $2I_2O_5 \cdot H_2O$ de la care se cunosc săruri, acidul iodic HIO_3 sau $I_2O_5 \cdot H_2O$ care se cunoaşte ca atare şi ca săruri, acidul anhidroiodic $3I_2O_5 \cdot H_2O$ sau HI_3O_8de la care nu s-au obţinut săruri dar care s-a obţinut prin deshidratarea precedentului în aer uscat la 30—40°C, $I(OH)_5$ care nu s-a obţinut, şi săruri de la acidul $H_4I_2O_7$. Se cunosc şi săruri supraacide ca $KIO_3 \cdot HIO_3$, $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ sau $Cs_2I_4O_{11}$.

Acidul iodic este puternic ionizat în soluţie diluată şi puternic asociat în soluţie concentrată. Acidul iodic este foarte solubil în apă (la 16°C, 100 g apă dizolvă 310 g HIO_3) şi relativ stabil. Este insolubil în alcool. La 195°C se descompune în pentaoxid de diiod şi apă.

Proprietăţi chimice. Acidul iodic este o combinaţie puternic exotermă, deci stabilă. Este un monoacid cu proprietăţi puternic oxidante. Prin intermediul acidului iodhidric trece în iod elementar. Acidul iodic explodează dacă se încălzeşte cu sulf, cărbune sau fosfor. Aceste elemente se oxidează :

$$18HIO_3 + 15S + 6H_2O = 15H_2SO_4 + 9I_2$$

Arsenul, bismutul, siliciul sînt oxidate. Atacă magneziul, aluminiul, dizolvă zincul, cadmiul, fierul, cu degajare de hidrogen.

Acţiunea oxidantă a acidului iodic depinde de *p*H-ul mediului. Acidul clorhidric este oxidat la clor care formează cu iodul clorura de iod. Cu acidul bromhidric degajă brom şi cu acidul iodhidric se formează iod :

$$2IO_3^- + 12H^+ + 10X^- = I_2 + 5X_2 + 6H_2O$$

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

Acidul arsenos catalizează reacţiile cu acidul clorhidric şi bromhidric. Apa oxigenată este descompusă de acidul iodic. Excesul de apă oxigenată reface acidul iodic :

$$2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 6H_2O + 5O_2$$

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

Cinetica acestei reacţii a fost explicată de H. A. Liebhafsky (1931), M. G. Peard şi C. F. Cullis (1952). Acidul iodic oxidează dioxidul de sulf şi hidrogenul sulfurat :

$$2HIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 5H_2SO_4$$

$$2HIO_3 + 5H_2S = I_2 + 5S + 6H_2O$$

Sulfiţii sînt oxidaţi la sulfaţi (reacţia H. Landolt—1886). Acidul iodic oxidează amoniacul şi hidrazina la azot, hidrogenul fosforat la acid fosforic, hidrogenul arseniat la acid arsenic :

$$4HIO_3 + 3PH_3 = 3H_3PO_4 + 4HI$$

$$5H_3As + 8HIO_3 = 5H_3AsO_4 + 4I_2 + 4H_2O$$

Oxizii de azot, azotiţii sînt oxidaţi la acid azotic, acizii fosforos, arsenos sînt oxidaţi la acizii fosforic şi arsenic :

$$2IO_3^- + 5NO_2^- + 2H^+ = I_2 + 5NO_3^- + H_2O$$

Hipofosfiţii şi fosfiţii sînt oxidaţi la fosfaţi :

$$3KH_2PO_2 + HIO_3 = 3KH_2PO_3 + HI$$

$$3I_2 + 3KH_2PO_3 + 3H_2O = 6HI + 3KH_2PO_4$$

Acidul iodic oxidează substanţele organice : alcoolul, parafina, terebentina, acizii organici, hidraţii de carbon în soluţii concentrate şi la cald :

$$5(CO_2H)_2 + 2HIO_3 = 10CO_2 + I_2 + 6H_2O$$

Coagulează albumina şi numeroşi alţi coloizi.

Acidul iodic se comportă ca un amfoter faţă de acizii foarte puternici, adică suferă o hidroliză bazică pe lîngă hidroliza acidă (ionizare) :

$$HIO_3 \rightleftarrows IO_3^- + H^+$$

$$HIO_3 \rightleftarrows IO_2^+ + HO^-$$

S-au izolat compuşi care atestă existenţa echilibrului al doilea : $(IO_3H_2)ClO_4$ sau $(IO_2^+)(ClO_4^-) \cdot H_2O$, $IO_2^+F^- \cdot H_2O$. În acest sens şi anhidridei iodice i s-ar putea atribui o structură ionică $IO_2^+(IO_3^-)$ (J. Farquharson — 1930). Acidul iodic nu este un acid puternic în sens strict. Valoarea pK este mică (0,7), ceea ce corespunde unei disocieri considerabile. Căldura de neutralizare cu hidroxid de potasiu a acidului normal $HIO_3(I_2O_5 \cdot H_2O)$ este 14,3 kcal. Se pare că există şi alţi acizi ai iodului pentavalent, care corespund unei hidratări diferite a anhidridei iodice, ai căror hidrogeni pot fi înlocuiţi prin metale. De exemplu $IO(OH)_3$ sau $I_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Iodaţii. Iodaţii au formula generală MIO_3. Se obţin prin dizolvarea iodului în soluţii calde de hidroxizi :

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

Din iod şi hidroxid de bariu (II) se obţine iodură şi iodat de bariu care este greu solubil şi se poate filtra :

$$6Ba(OH)_2 + 6I_2 = Ba(IO_3)_2 + 5BaI_2 + 6H_2O$$

Oxidarea iodurilor se poate face şi pe cale electrolitică. Tratînd o suspensie de iod în apă cu clorat de potasiu şi puţin acid azotic la 50°C are loc reacţia globală (E. Millon — 1840) :

$$11KClO_3 + 6I_2 + 3H_2O = 6KH(IO_3)_2 + 3Cl_2 + 5KCl$$

Iodatul de potasiu cristalizează din soluție. Se cunosc sărurile $KIO_3 \cdot HIO_3$ sau $KH(IO_3)_2$ și $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ sau $KH_2(IO_3)_3$. Această complexitate se găsește și la acidul periodic. Studii de neutralizare progresivă a acidului iodic în soluții diluate, studii crioscopice, ebulioscopice, conductometrice, potențiometrice confirmă existența practic unică a ionului IO_3^-.

Iodaților alcalini li s-a atribuit structura perowskitului cu atomii de metal și iod în goluri octaedrice. Astăzi s-a revenit asupra acestei structuri admițîndu-se ioni distincți IO_3^- și M^+ în rețea.

Iodații sînt mai stabili decît clorații și bromații. Ei se descompun la încălzire în ioduri și oxigen. Iodații alcalino-pămîntoși — cu excepția celor de magneziu și calciu — trec în periodați :

$$KIO_3 = KI + 3/2O_2$$

$$Mg(IO_3)_2 = MgO + I_2 + 5/2O_2$$

$$Ca(IO_3)_2 = CaO + I_2 + 5/2O_2$$

Iodatul de amoniu explodează descompunîndu-se la încălzire. În contact cu substanțele organice explodează prin lovire sau încălzire. Nu există nici o dovadă că la încălzirea acestor săruri se formează periodați.

Ionul iodat este incolor. Iodații sînt mai puțin solubili decît clorații. Greu solubili sînt $AgIO_3$, $Pb(IO_3)_2$, $HgIO_3$ și $Hg(IO_3)_2$ etc. Solubilitatea iodaților alcalino-pămîntoși crește în seria Ba, Sr, Ca, Mg. Se cunosc trei săruri de potasiu : sarea normală KIO_3, monoacidă $KH(IO_3)_2$ folosite ca oxidanți în analiza volumetrică și sarea diacidă $KH_2(IO_3)_3$. Prin acțiunea clorului asupra iodatului de sodiu se formează în mediu alcalin $Na_3H_2IO_6$ (J. Philipp — 1869) :

$$NaIO_3 + Cl_2 + 4NaOH = Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O$$

În soluție neutră și în prezența urmelor de iod, argint sau azotat de argint, hidrogenul arseniat este oxidat la arsenat :

$$2AsH_3 + 3KIO_3 = 2KH_2AsO_4 + KI + I_2 + H_2O$$

Peroxidisulfații oxidează iodații la periodați :

$$S_2O_8^{2-} + IO_3^- + H_2O = 2SO_4^{2-} + IO_4^- + 2H^+$$

Hidroxilamina și hidrazina sînt oxidate la azot conform reacțiilor :

$$3(N_2H_4 \cdot H_2SO_4) + 2KIO_3 = 3N_2 + 6H_2O + 3H_2SO_4 + 2KI$$

$$4(NH_2OH \cdot H_2SO_4) + KIO_3 = N_2O + N_2 + 6H_2O + KI + 4H_2SO_4$$

Acidul iodic se combină cu alți acizi, halogenuri alcaline (cloruri, bromuri, ioduri) sau cu anhidridele acestora formînd acizi și săruri complexe numite heteropoliacizi sau heteropolisăruri (D. Sen și P. Rây — 1953). Aceste combinații complexe sînt puțin stabile și ușor hidrolizabile. Astfel se cunosc : $2SO_3 \cdot I_2O_5 \cdot 2M_2O \cdot H_2O$; $P_2O_5 \cdot 18I_2O_5 \cdot 4H_2O$;

$H_3[Sb^{III}(IO_3)_3(OH)_3]$; $V_2O_5 \cdot I_2O_5 \cdot 5H_2O$; $2MoO_3 \cdot I_2O_5 \cdot nH_2O$; $Nb_2O_5 \cdot 2HIO_3 \cdot 2H_2O$; $Ta_2O_5 \cdot HIO_3 \cdot 6H_2O$; $2CrO_3 \cdot I_2O_5 \cdot 5H_2O$.

Fluorul înlocuiește oxigenul din HIO_3 sau $IO(OH)_3$, formînd fluoroiodați. Astfel se cunosc sărurile acidului $IOF_2(OH)$ sau ale acidului $IF_3(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (R. F. Weinland — 1899—1908). Fluorura acidului metaiodic IO_2F a fost obținută de M. Schmeisser și E. Pammer (1955) pe baza reacțiilor în acid fluorhidric anhidru :

$$2I_2O_5 + 2F_2 = 4IO_2F + O_2$$

$$2HIO_4 + 2F_2 = 2IO_2F + 2O_2 + 2HF$$

Adiția unei molecule de acid fluorhidric determină formarea combinației $(IO_2F_2^-)(H^+)$.

Recunoaștere și determinare. Acetatul de brucină formează cu ionii iodat în mediu amoniacal, o colorație brună sau un precipitat. Dozarea ionilor iodat se bazează de cele mai multe ori pe reducerea lor la iodură. Cu acid oxalic, ionii iodat pot fi reduși la iod și aceștia se titrează cu tiosulfat. T. Kikindai (1955) a separat ionii IO_3^-, BrO_3^- și ClO_3^- pe o rășină schimbătoare de ioni de tip polistiren-divinilbenzen.

Întrebuințări. Acidul iodic este folosit ca oxidant în reacții organice și mai ales pentru substituția hidrogenului cu iod. Coagulează albumina și numeroși coloizi. Se utilizează în soluție 5% pe cale externă contra hemoragiilor. Iodatul de sodiu se utilizează la tratarea stomatitelor, anginelor, la prevenirea poliomielitei. Reducerea iodatului în interiorul țesuturilor furnizează iod care este un dezinfectant al plăgilor infectate. A fost indicat în tratarea meningitei cerebro-spinale și a holerei.

Heptaoxidul de diiod. I. Ogier (1878) a susținut că heptaoxidul de diiod ia naștere prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de iod și oxigen. Prin acțiunea iodului asupra hepatoxidului de diclor Cl_2O_7 se formează o substanță, probabil heptaoxid de diiod I_2O_7, cu eliminare de clor (A. Michael, W. T. Conn — 1900). Prin deshidratarea HIO_4 și H_5IO_6 rezultă I_2O_5 și nu rezultă heptaoxid de diiod (C. F. Rammelsberg — 1868).

Acizii periodici. Acidul periodic a fost descoperit de F. Ammermüller și G. Magnus (1833). Admițînd ipoteza lui J. Ogier (1878) asupra formării heptaoxidului de diiod I_2O_7, există patru produși de hidratare : H_5IO_6 sau $I_2O_7 \cdot 5H_2O$ (acid paraperiodic), H_3IO_7 sau $I_2O_7 \cdot 3H_2O$ (acid mezoperiodic), $H_4I_2O_9$ sau $I_2O_7 \cdot 2H_2O$ (acid dimezoperiodic) și $I_2O_7 \cdot H_2O$ sau HIO_4 (acid metaperiodic). Plecînd de la acidul ortoperiodic $I(OH)_7$ prin condensare și deshidratare se pot obține cei patru acizi menționați. În stare liberă s-au preparat acizii H_5IO_6, $H_4I_2O_9$ și HIO_4.

Preparare. Acidul periodic poate fi preparat prin oxidarea electrolitică a acidului iodic într-o celulă cu diafragmă, anod acoperit cu dioxid de plumb și catod de platină cufundat în acid sulfuric (E. Müller și O. Friedberger — 1902). Metodele indirecte sînt

mai practice. Trecînd un curent de clor printr-o soluție de NaOH 10% care conține iod se formează un precipitat alb de paraperiodat de sodiu :

$$3I_2 + 6OH^- = IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$$

$$2Na^+ + IO_3^- + 3HO^- + Cl_2 = Na_2H_3IO_6 + 2Cl^-$$

Adăugînd suspensiei de paraperiodat o soluție fierbinte de azotat de argint se formează dimezoperiodat de argint $Ag_4I_2O_9$ de culoare închisă. Dacă prin suspensia acestuia în apă se trece un curent de clor se formează clorură de argint care se filtrează. Filtratul se concentrează la 60—70°C și se usucă pe diclorură de calciu. Se formează astfel cristale monoclinice delicvescente de acid paraperiodic H_5IO_6 (H. Kämmerer—1869, M. Hochnel—1894).

Formarea diferiților periodați este influențată de *p*H-ul mediului (P. Souchay și A. Hessaby 1953). La $pH > 3{,}1$ se obține Ag_5IO_6 negru-brun, între *p*H 2 și 3 se formează sarea $Ag_2H_3IO_6$ galbenă-brună care cu azotat de argint revine la Ag_5IO_6. În domeniul *p*H 1—2 se obține sarea galbenă-oranj $Ag_3H_2IO_6$ și sub *p*H 1 se obține $Ag_2H_3IO_6$. Sarea $AgIO_4$ se obține numai în mediu foarte acid și la cald. Uscarea în vid a acidului paraperiodic H_5IO_6 sub 100°C îl transformă în acid metaperiodic HIO_4 și parțial în acid dimezoperiodic $H_4I_2O_9$. Acidul paraperiodic poate fi preparat și din sarea de bariu sau de plumb cu acid sulfuric diluat.

Proprietăți fizice. Studii de raze X ale structurii sărurilor acidului H_5IO_6 și spectrul în infraroșu arată că nu este vorba de un hidrat ci de un adevărat acid care posedă grupe octaedrice IO_6. Se topește la 130°C și se descompune în anhidridă iodică, apă și oxigen ozonizat.

Încălzind acidul periodic H_5IO_6 timp de 24 ore la 100°C și 12 mm Hg se formează cristale albe de acid metaperiodic HIO_4 care se descompune la 110°C (A. B. Lamb—1902). Acidul intermediar H_3IO_5 nu s-a putut pune în evidență. Prin încălzire cu precauție s-a pus în evidență acidul $H_4I_2O_9$ (R. Ripan și A. Duca—1951). Peste 130°C, acidul paraperiodic se topește, iar la temperatură mai înaltă se descompune :

$$2H_5IO_6 = 2HIO_3 + 4H_2O + O_2$$

Descompunerea poate merge pînă la pentaoxid de diiod. Spectrul C. V. Raman pledează pentru existența ionului tetraedric IO_4^- și pentru existența unui octaedru în H_5IO_6 (H. Siebert—1953). Între acestea ar exista echilibrul :

$$H_5IO_6 \rightleftarrows IO_4^- + H^+ + 2H_2O$$

În literatură se dau constante de ionizare fără ca datele să fie concordante (P. Souchay — 1948). Studii de susceptibilitate magnetică a periodaților și a acidului periodic indică faptul că în stare solidă și în soluție H_5IO_6 există ca $HIO_4 \cdot 2H_2O$.

Pripriețăți chimice. Căldurile de formare arată că acidul paraperiodic H_5IO_6 este mai instabil decît acidul iodic, motiv pentru care la încălzire trece în acesta din urmă și oxigen ozonizat.

Acidul periodic este un oxidant puternic. Este atacat de fluor, formîndu-se acid fluorhidric, oxigen și oxidul de difluor. Final rămîne pentaoxid de diiod, iar la 250°C se formează pentafluorură de iod. Iodul este oxidat la acid iodic :

$$5\,IO_4^- + I_2 + H_2O = 7\,IO_3^- + 2H^+$$

Fosforul și arsenul sînt atacate ușor. Zincul și fierul sînt transformați în oxizi ZnO și Fe_3O_4, iar acidul periodic se reduce la iod. Acidul sulfuros în exces îl reduce la acid iodhidric și în concentrație egală la acid iodic :

$$HIO_4 + 4\,H_2SO_3 = 4\,H_2SO_4 + HI$$

$$HIO_4 + H_2SO_3 = HIO_3 + H_2SO_4$$

În mediu alcalin sau neutru reacționează cu iodurile formîndu-se iodat și iod :

$$IO_4^- + 2I^- + H_2O = IO_3^- + I_2 + 2\,HO^-$$

Acidul periodic oxidează acidul formic la acid carbonic, atacă acidul oxalic glucoza etc. Soluția de acid periodic este foarte acidă. Din căldurile de neutralizare se trage concluzia că este un poliacid.

Periodații. Se pot prepara oxidînd un iodat alcalin în soluție alcalină cu clor (G. Magnus și F. Ammermüller — 1833). La rece se separă sarea $Na_2H_3IO_6$ și la cald $Na_3H_2IO_6$.

$$NaIO_3 + 3\,NaOH + Cl_2 = Na_2H_3IO_6 + 2\,NaCl$$

În locul clorului s-a folosit bromul. Încălzind iodura de bariu sau iodul cu peroxid de bariu și reluînd cu apă rămîne insolubil $Ba_5(IO_6)_2$ (F. Giolitti— 1902). Prin calcinarea iodaților alcalino-pămîntoși se formează un periodat (C. F. Rammelsberg—1838—1858) :

$$5\,Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4\,I_2 + 9O_2$$

Prin tratarea periodatului de bariu cu acid sulfuric se obține acid periodic.

Existența metaperiodaților MIO_4 nu este pusă în discuție, deoarece se cunosc săruri de acest tip. Astfel KIO_4 cristalizează din soluția paraperiodatului de potasiu monometalic. Tratînd metaperiodatul de potasiu KIO_4 cu un exces de hidroxid, A. E. Hill (1928) a preparat $K_4I_2O_9 \cdot 9H_2O$. De la acidul paraperiodic s-au preparat sărurile de tipul M_5IO_6, $M_3H_2IO_2$, $M_2H_3IO_6$ (P. Souchay și A. Hessaby 1953). În acest sens se cunosc sărurile de argint : Ag_5IO_6, $Ag_3H_2IO_6$, $Ag_2H_3IO_6$ și $Ca_5(IO_6)_2$, care precipită în anumite domenii de *p*H.

Ionul $H_4IO_6^-$ se prepară prin acțiunea iodatului asupra unei baze în prezența clorului (A. A. Bombelli 1951) :

$$IO_3^- + H_2O + 2HO^- + Cl_2 = H_4IO_6^- + 2Cl^-$$

Metaperiodatul de potasiu se prepară conform reacţiilor următoare (Staff Report — 1950):

$$2KIO_3 + 2Cl_2 + 6KOH = K_4I_2O_9 + 4KCl + 3H_2O$$

$$K_4I_2O_9 + 2HNO_3 = 2KIO_4 + 2KNO_3 + H_2O$$

Acidul metaperiodic adiţionează Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 şi formează heteropoliacizi cu formulele $Nb_2O_5 \cdot 2HIO_4 \cdot 8H_2O$ şi $Ta_2O_5 \cdot 2HIO_4 \cdot 2H_2O$ (D. Sen şi P. Rây — 1953). Sărurile respective se obţin încălzind o soluţie de acid periodic cu anhidrida metalică în prezenţa bazei a cărei sare se urmăreşte să se prepare. Astfel, se cunosc : $I_2O_7 \cdot 12MoO_3 \cdot 5M_2O$ sau $M_5[I(MoO)_6]$, $M_5[I(WO_4)_6]$, $I_2O_7 \cdot 8MoO_3 \cdot 4M_2O$, $I_2O_7 \cdot 2MoO_3 \cdot 3M_2O$, $I_2O_7 \cdot 2WO_3 \cdot 3M_2O$ etc.

Periodaţii sînt agenţi oxidanţi. Astfel KIO_4 oxidează manganul bivalent sau dioxidul de mangan la permanganat. Iodul este oxidat la acid iodic :

$$5IO_4^- + I_2 + H_2O = 7IO_3^- + 2H^+$$

Cu raze X s-au studiat metaperiodatul de sodiu $NaIO_4$ în care ionul IO_4^- are o structură tetraedrică şi paraperiodaţii $(NH_4)_2H_3IO_6$ şi $Ag_2H_3IO_6$ în care anionul IO_6^{5-} are o structură octaedrică. În aceste săruri se stabileşte prin legături de hidrogen o reţea tridimensională anionică în golurile căreia se găsesc cationii (H. F. Helmholtz 1937).

Recunoaştere şi determinare. Sărurile de morfină dau aceeaşi coloraţie cu ionii IO_4^- şi IO_6^{5-} ca şi ionii IO_3^-. Sărurile de argint formează un precipitat galben care la cald devine brun. Cu o iodură se transformă în iodat şi iod care poate fi titrat conform metodelor iodometriei.

Întrebuinţări. Datorită acţiunii lor oxidante se folosesc la determinarea colorimetrică a manganului în oţeluri şi roci.

Tetraoxidul de iod. La formarea tetraoxidului de clor în soluţie eterică din perclorat de argint şi iod are loc echilibrul :

$$ClO_4 + 1/2I_2 \rightleftarrows IO_4 + 1/2Cl_2$$

Tetraoxidul de iod IO_4 este incolor. În prezenţa sărurilor de argint se descompune formînd iodură de argint.

Combinaţiile halogenilor între ei. Combinaţiile halogenilor între ei se formează datorită diferenţei lor în electronegativitate. Există următoarele tipuri : AB, AB_3, AB_5 şi AB_7. Fluorul fiind oxidant puternic şi avînd volum mic formează cei mai mulţi compuşi. Nu s-au preparat combinaţii ale halogenilor între ei cu mai mult de două elemente. Numărul maxim de legături covalente cu alţi atomi creşte cu volumul atomului oxidant. Acesta este trei pentru clor, cinci pentru brom şi şapte pentru iod. Formula acestor combinaţii conţine numai un atom din halogenul

cel mai greu și mai puțin electronegativ. În compușii AB_3, AB_5 și AB_7 legăturile covalente nu satisfac regula octetului. Punctele de fierbere și de topire ale compușilor de tipul AB sînt intermediare între ale celor doi halogeni (fig. 56 E. F e s s e n d e n — 1951). Structura lor se determină greu din cauza refracției mici a fluorului. Sînt foarte reacționabili și instabili, motiv pentru care nu se pot obține în stare pură. Compușii de tipul AB sînt veritabili halogeni micști, cu legături covalente disimetrice, deci cu moment de dipol. În acești compuși, anionul este elementul cel mai electronegativ. Astfel IBr va fi citită bromură de iod și nu iodură de brom. Cu excepția heptafluorurii de iod care se prepară din pentafluorură de iod, toți ceilalți se prepară din elemente. Nu se cunosc compuși cu fluorul de tipul FX_3, FX_5, FX_7. Numai iodul are covalența șapte. S-au preparat numai fluoruri penta și hepta-covalente (H. C. C l a r k—1958). Deși aceste combinații sînt volatile și instabile, totuși ele nu explodează. Aceste combinații sînt exoterme cu călduri de formare foarte mici. În stare lichidă nu conduc curentul electric, deci sînt nepolare. Cu cît diferența razelor atomilor care se combină este mai mare, cu atît combinația conține mai mulți atomi în moleculă. Toți acești compuși hidrolizează și nu există în soluție apoasă. Cea mai stabilă combinație este clorura de iod ICl.

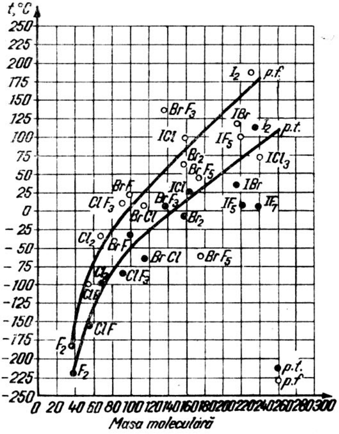


Fig. 56

C o m b i n a ț i i d e t i p AB. Din această categorie se cunosc compușii : monoclorura de iod ICl, monobromura de iod IBr, monoclorura de brom BrCl, monofluorura de clor ClF, monofluorura de brom BrF.

Toți compușii se obțin prin amestecul halogenilor în cantități echimoleculare. Monofluorura de iod nu s-a preparat, iar monoclorura de brom s-a obținut impură. Moleculele combinațiilor de tip AB sînt liniare, cu distanța interatomică aproximativ egală cu media distanțelor intramoleculare a celor două elemente (C. M. B e e s o n, D. M. Y o s t — 1939). Prezintă circa 30% caracter ionic. Formarea unor complecși prin adiția unui ion de halogen la combinațiile de tip AB prezintă energii libere negative, ceea ce explică inexistența lor (R. L. S c o t t —1953).

Monofluorura de clor ClF. A fost preparată prima dată de L. D o m a n g e şi J. N e u d o r f f e r (1948). Se formează prin acţiunea directă a clorului umed asupra fluorului la 15°C :

$$F_2 + Cl_2 = 2\,ClF$$

Prin încălzirea clorului uscat cu fluor, reacţia decurge rapid la 250°C şi se termină la 400°C. Reacţia se execută într-un cilindru de nichel (încălzit cu ulei) sau aliaj Monel. Amestecul de gaze trece printr-un refrigerent cu apă apoi prin altul la —95°C pînă la —105°C, care reţine clorul şi trifluorura de clor. A treia trapă la —150°C reţine monofluorura de clor. Fluorul în exces trece prin trapa a treia (p.f —188°C) şi este absorbit de clorură de mangan (II) cristalizată.

Monofluorura de clor este un gaz aproape incolor care se poate condensa prin răcire într-un lichid gălbui cu un punct de fierbere —100,8°C. Se solidifică la —155,6°C. Se poate purifica prin distilare fracţionată. Căldura de formare a monofluorurii de clor este $15 \pm 0,5$ kcal. Din spectrul de bandă s-a calculat energia de disociere. Monofluorura de clor este mai reactivă decît fluorul, probabil datorită unei disocieri mai uşoare în care ar rezulta fluor atomic.

Monofluorura de brom BrF. H. M o i s s a n (1891) a arătat că fluorul gazos se combină cu bromul lichid. Monofluorura de brom este un gaz de culoare roşie-brună pal la temperatura obişnuită. Se lichefiază la circa 20°C, obţinîndu-se un lichid roşu-oranj şi se solidifică la circa —33°C. Este insolubilă şi trece la 50°C în trifluorură şi pentafluorură de brom şi brom. Sistemul este ireversibil, deoarece are loc multiplicarea legăturilor interatomice, fenomen exoterm :

$$3\,BrF = Br_2 + BrF_3$$

Căldura de disociere determinată din spectrul de vibraţie-rotaţie este 50,3 kcal (H. S c h m i t z, H. J. S c h u m a c h e r—1947). Distanţa interatomică 1,78 Å determinată prin difracţie de electroni coincide cu suma razelor covalente, deci combinaţia nu are caracter ionic (M. T. R o g e r s—1947).

Monofluorura de brom atacă metalele, cu hidrogenul reacţionează la rece, cu sulful reacţionează încet, cu fosforul fumegă. Cînd este tratată cu apă se degajă oxigen şi ozon. De asemenea reacţionează cu monoxidul de carbon şi cu dioxidul de sulf.

Monofluorura de iod IF. Spectrul flăcării iodului sau iodurii de metil în fluor indică faptul că monofluorura de iod există (R. H. D u r i e —1950).

Monoclorura de brom BrCl. Existenţa monoclorurii de brom a fost dovedită spectrofotometric în anul 1928. Benzile de absorbţie ale unui amestec de clor şi brom nu corespund nici clorului nici bromului. O altă dovadă este faptul că amestecul de brom şi clor reacţionează cu acizii nesaturaţi şi esterii mai rapid decît bromul şi clorul în parte.

Punctul de fierbere al monoclorurii de brom este circa 5°C şi cel de topire circa —54°C. S-a separat hidratul $BrCl \cdot 4H_2O$ care se formează cînd se trece clorul prin brom în apă (S. A. Ullah 1932). Constanta de echilibru a reacţiei:

$$2\,BrCl \rightleftharpoons Br_2 + Cl_2$$

în tetraclorură de carbon este 0,145. Această valoare pledează pentru existenţa monoclorurii de brom (A. I. Popov şi J. J. Mannion 1952).

Monoclorura de iod ICl. A fost obţinută în anul 1814 de J. L. Gay-Lussac şi H. Davy prin acţiunea clorului asupra iodului pînă la lichefiere. Se purifică prin distilare la 100°C şi în contact cu puţin iod. Se prepară şi prin acţiunea acidului clorhidric asupra amestecului de iodură-iodat:

$$6\,H^+ + IO_3^- + 3Cl^- + 2I^- = 3ICl + 3H_2O$$

Monoclorura de iod se mai formează în multe reacţii: din iod şi clorat de potasiu, oxidînd iodul sau o iodură cu hipoclorit, clorat, iodat, permanganat în mediu de acid clorhidric (A. Skrabal şi F. Buchta—1919), prin acţiunea acidului clorhidric asupra IN_3 sau NI_3 etc. În aceste reacţii se formează un lichid roşu închis care se solidifică prin şedere şi în special în contact cu urme de triclorură de iod.

Proprietăţi fizice. Există în două modificaţii alotrope. Modificaţia stabilă α obţinută prin răcirea rapidă a clorurii de iod lichidă, cristalizează în ace roşii cubice. Se topeşte la 27,165°C trecînd într-un

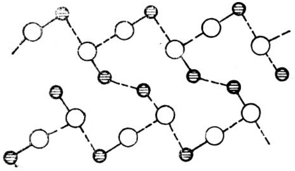


Fig. 57

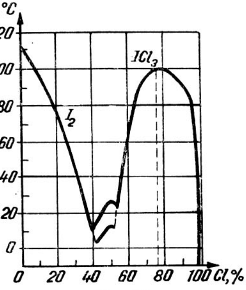


Fig. 58

lichid uleios, roşu închis. Monoclorura de iod forma α formează lanţuri în zig-zag cu interacţiuni puternice între atomii de iod şi iod (3,08 Å) pe de o parte, iar pe de alta între atomii de iod şi clor (3,00 Å) (fig. 57). Diagrama de cristalizare a sistemului I—Cl scoate în evidenţă existenţa formelor α şi β (fig. 58). Forma instabilă β obţinută la reacţia elementelor

şi solidificarea lichidului, constă din cristale roşii-brune, rombice, care se topesc la 13,9°C. Atacă pielea. Prin încălzirea monoclorurii de iod lichide are loc o descompunere:

$$3ICl = I_2 + ICl_3$$

Descompunerea termică a monoclorurii de iod gazoasă are loc după reacţia:

$$2ICl \rightleftarrows I_2 + Cl_2$$

deoarece la aceste temperaturi ICl_3 nu poate exista. Spectrul de absorbţie al vaporilor este foarte diferit de cel al clorului şi bromului. Momentul de dipol al moleculei este 0,5 Debye şi corespunde la o legătură cu 8% caracter ionic (C. E. Towers 1948). Momentul de dipol creşte în lichide cu constantă dielectrică mare.

În stare lichidă conduce curentul electric. În timpul electrolizei iodul migrează la catod, iar clorul la anod. Conductibilitatea slabă este atribuită unei ionizări limitate:

$$ICl \rightleftarrows I^+ + Cl^-$$

Monoclorura de iod este un dizolvant ionizant. În monoclorură de iod topită, clorura de potasiu posedă o conductibilitate care reflectă o ionizare aproape completă. Se poate admite că au loc echilibre de disociere şi de solvatare asemănătoare altor sisteme:

$$ICl \rightleftarrows I^+ + Cl^-$$

$$Cl^- + ICl \rightleftarrows ICl_2^-$$

În acest caz ionul I^+ îndeplineşte funcţia acidă şi ionul ICl_2^- funcţia bazică. Solvatarea ionului Cl^- se realizează adăugînd cloruri neionizabile derivate de la baze slabe ca $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, VCl_4, $NbCl_5$ (Ya. A. Fialkov 1941—1949) cînd se formează anioni de tipul $[AlCl_4]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$ etc. Cu halogenuri ce corespund unor baze puternice, ionii Cl^- se vor solvata ca ICl_2^-. Sistemul $SbCl_5$ — ICl prezintă o mare conductibilitate datorită disocierii:

$$I[SbCl_6] \rightleftarrows I^+ + [SbCl_6]^-$$

Adăugînd clorură de potasiu, conductibilitatea scade la început datorită formării combinaţiei complexe $K[SbCl_6]$ pentru ca apoi să crească datorită formării $K^+(ICl_2)^-$:

$$I^+[SbCl_6]^- + K^+(ICl_2)^- \rightleftarrows K[SbCl_6] + 2ICl$$

În monoclorură de iod se pot face deci titrări conductometrice folosind pentaclorura de antimoniu ca acid şi clorurile alcaline ca bază. Proprietăţile de dizolvant ale monoclorurii de iod se pot folosi la prepararea unor săruri ca $K[SbCl_6]$ încălzind pentaclorura de antimoniu şi clorură de potasiu în mediu de monoclorură de iod. Excesul de monoclorură de

iod se poate extrage din mediu cu tetraclorură de carbon (V. Gutman 1951).

Proprietăţi chimice. Datorită disocierii uşoare, reacţionează ca amestecul elementelor componente. Cu elementele potasiu, aluminiu şi cu fosforul alb reacţionează cu explozie formînd clorurile respective. Elementele Mg, Ge, S, Ca, Ba, Ni, Cu, Ag, Bi, Se, Co, Zn, P roşu, Fe, Sn, Ti, As, Sb, Te reacţionează cu violenţă crescîndă în ordinea indicată formînd clorurile respective. Pentru elementele : Au, Hg, In, V şi Mn este necesară o încălzire. Elementele Cd, B, C, Si, Pb, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W şi Pt nu reacţionează (V. Gutmann—1951). Datorită sarcinii pozitive a iodului, monoclorura de iod este un oxidant. Produsul de reducere poate fi o iodură sau iodul, după tăria agentului reducător :

$$ICl + 2e = I^- + Cl^-$$

$$ICl + e = 1/2 I_2 + Cl^-$$

Reacţionează cu mulţi oxizi formînd cloruri şi ioduri şi degajînd oxigen. Reacţionează cu apa formînd acid hipoiodos şi acid clorhidric. Acidul hipoiodos se disproporţionează, astfel încît reacţia finală este :

$$5\,ICl + 3\,H_2O = 5\,HCl + HIO_3 + 2\,I_2$$

Excesul de acid clorhidric retrogradează hidroliza şi formează acidul $HICl_2$ roşu-brun de la care se cunosc săruri. Cu hipocloriţii şi cloraţii reacţionează după reacţiile :

$$3\,KClO + ICl = KIO_3 + 2\,KCl + Cl_2$$

$$KClO_3 + ICl = KIO_3 + Cl_2$$

Deşi monoclorura de iod este folosită ca agent iodurant în chimia organică totuşi poate avea şi rolul de agent clorurant. Aceasta depinde de mediul respectiv. Dizolvanţii cu constantă dielectrică mare produc o rupere homolitică a legăturilor. Clorurarea poate fi împiedicată prin reacţia acidului clorhidric format cu mediul. Acidul salicilic solid suferă o clorurare în vapori de monoclorură de iod; în tetraclorură de carbon reacţia este în mare măsură o iodurare, iar în nitrobenzen exclusiv o iodurare (F. W. Bennett, A. G. Sharpe—1950).

Monobromura de iod IBr. A fost preparată prima dată de A. J. Balard (1826) şi studiată de M. Lagermarck (1874) şi W. Bornemann (1877). Se obţine direct din elemente la 50°C. Bromul în exces se elimină cu un curent de gaz uscat. Se mai formează în reacţia :

$$SBr_2 + 2ICl = SCl_2 + 2IBr$$

Are aspectul unui solid cristalin de culoarea iodului. Este sublimabilă ca şi acesta. Se topeşte la 42°C formînd un lichid aproape negru care fierbe la 116°C.

Diagrama de echilibru indică o serie continuă de soluții solide. Totuși la 50% mol, elementele se unesc indicînd existența compusului IBr (P. C. E. Meerum-Terwagt—1905). Creșterea constantei dielectrice a iodului de la 3,082 la 3,724 cînd i se adaugă brom, este altă indicație. Densitatea unui amestec crește de la 3,1135 la 3,1855 prin ședere. Prezintă o căldură de formare mică așa cum este de așteptat (2,30 kcal). Spectrul de absorbție diferă de cel al constituenților. Procentul de disociere al monobromurii de iod este mic. Chiar la 300°C, la presiunea atmosferică, procentul de disociere este numai 20%:

$$2IBr \rightleftarrows I_2 + Br_2$$

Posedă o conductibilitate electrică și un moment de dipol de 1,21 D. Soluțiile de monobromură de iod au culori diferite în diferiți dizolvanți, ceea ce reflectă fenomene de solvatare.

Monobromura de iod topită conduce curentul electric. Și în acest caz este vorba de o solvatare sau de o ionizare:

$$IBr \rightleftarrows I^+ + Br^-$$

$$Br^- + IBr \rightleftarrows (IBr_2^-)$$

Ionizarea monobromurii de iod este pusă în evidență prin reacțiile:

$$RbBr + IBr \rightleftarrows [Rb^+] [IBr_2^-]$$

$$SnBr_4 + 2IBr \rightleftarrows (I^+)_2 + (SnBr_6)^{2-}$$

Bromocomplecșii sînt mai instabili decît clorocomplecșii. Unele bromuri alcaline formează IBr_2^-. Cu bromurile cationilor Mo^V, Sb^{III}, Zn^{II}, Al^{III}, Sn^{IV}, P^V, formează soluții mai puțin conductoare, în care ionul I^+ este asociat cu anionii $MoBr_6^-$, $SbBr_6^-$, $ZnBr_4^{2-}$, $AlBr_4^-$, $SnBr_6^{2-}$. Cu pentabromură de fosfor se formează un compus bazic $(PBr_4)^+$ $[IBr_2]^-$. Se pot scrie și în acest caz reacții acido-bazice de dublu schimb (V. Gutmann — 1951):

$$NH_4^+ + Br^- + I^+ + Br^- = (NH_4^+) (IBr_2^-)$$

O reacție de neutralizare se scrie astfel:

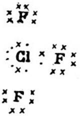
$$2\,MIBr_2 + I_2SnBr_6 = M_2SnBr_6 + 4\,IBr$$

Asupra fenolului acționează bromurant și asupra anilinei bromurant și apoi iodurant. Se fixează în amidon formînd un compus de inserție în care monobromura de iod este un polimer liniar alungit legat de macromolecula organică prin forțe van de Waals (C. D. West —1949).

Combinații de tip AB_3. Combinațiile cunoscute de acest tip sînt: trifluorura de clor ClF_3, trifluorura de brom BrF_3, triclorura de iod ICl_3. Sînt de asemenea dovezi asupra existenței tribromurii de iod IBr_3. Aceste combinații sînt agenți oxidanți. Acțiunea oxidantă crește în ordinea $I^{3+} < Br^{3+} < Cl^{3+}$ în care descrește stabilitatea. Halogenul trivalent este redus la starea elementară sau la halogenură.

Trifluorura de clor ClF_3. Se prepară din elemente în aceeași instalație ca și monofluorura de clor, cu deosebirea că este necesar un curent mai puternic de fluor. Vasul se încălzește la 300°C și este necesară o singură trapă. În final este rectificată prin distilare și condensare (O. Ruff și H. Krug—1930, H. C. Miller—1951). Separarea trifluorurii (p.f. 11,3°C) de monofluorură (p.f. —100,8°C) se realizează răcind amestecul la —80°C. Acidul fluorhidric se separă trecînd amestecul peste fluorură de sodiu solidă. Atacă bronhiile și materialele de contact. Se lucrează cu ochelari, mască, mănuși de azbest.

Proprietăți fizice. Trifluorura de clor gazoasă este incoloră, cea lichidă este verde pal și cea solidă este albă. Spectrul C. V. Raman indică o asociere $(ClF_3)_2$. Constanta lui Trouton (20,8) nu este în acord cu vreo asociere moleculară în lichid. În stare de vapori se admite o dimerizare. Momentul de dipol calculat este $\mu = 0,554$ D (D. W. Magnuson—1952). Constanta dielectrică este $\varepsilon = 4,754—0,0187$, între 0 și 25°C. Prin raze X și spectre de microunde s-a stabilit că are o structură în T, distorsată (T. Smith—1953). Aceste date sînt în dezacord cu spectrul C. V. Raman și de vibrație din care se trag concluzii asupra unei structuri piramidale (K. Schafer și E. Wicke—1948). Structura electronică a moleculei ClF_3 este :



Proprietăți chimice. La temperatură înaltă trifluorura de clor se disociază conform reacției :

$$ClF_3 \rightleftarrows ClF + F_2$$

cu $K_{250°} = 3 \cdot 10^{-4}$. Reacționează cu apa formînd ClOF care rămîne dizolvată cu colorație roșie. Este un fluorurant și clorurant foarte activ. Transformă oxizii cei mai stabili în fluoruri (MgO, CaO, Al_2O_3). Clorurile sînt transformate în fluorurile corespunzătoare stării superioare de valență a metalului (E. G. Rochow și I. Kukin—1952) :

$$CoCl_2 + ClF_3 = CoF_3 + 3/2Cl_2$$

Atacă unele metale direct cu aprindere (Al, Mg, Fe), altele peste 120°C (Ag, Hg, Cu, Pb, Ti), iar altele peste 200°C. Dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat și amoniacul ard în triclorură. Reacția cu hidrogenul, oxidul de carbon, sulfura de carbon, amoniacul, hidrocarburile constituie sisteme motoare chimice. În flăcările corespunzătoare apar radicali liberi (G. J. Skinrow și G. Wolfhardt — 1955). Se păstrează lichefiată în

cilindri de fier cu legături şi robinete de teflon. Cu acidul fluorhidric formează un complex :

$$ClF_3 + HF \rightleftarrows HClF_4$$

Tirfluorura de clor transformă clorurile de Co(II), Ni(II) şi Ag(I) în CoF_3, NiF_2, AgF_2 care împreună cu HgF_2 sînt agenţi de fluorurare în chimia organică (E. G. R o c h o w şi I. K u k i n 1952).

Trifluorura de brom BrF_3. A fost preparată prima dată de P. L e b e a u (1905—1908) şi E. B. R. P r i d e a u x (1905—1906) răcind amestecul vaporilor de brom şi fluor cu zăpada carbonică. O. R u f f (1932) a realizat reacţia într-un vas de cupru diluînd fluorul cu azot. Dacă se condensează amestecul de gaze la 10°C, monofluorura de brom şi fluorul nu sînt reţinute în trapă. Bromul poate fi separat prin distilare sau lăsînd să se separe două pături (BrF_3 cea superioară). Se mai obţine pe baza reacţiei :

$$MBr + 2F_2 = MF + BrF_3$$

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Trifluorura de brom este un lichid incolor cu tentă verde-gălbuie, cu punct de fierbere 127,6°C. Fumegă la aer şi se solidifică sub forma unor cristale verzi-gălbui la 8,87°C. Densităţile lichidului şi solidului sînt 2,323 şi 2,843 g/ml. Momentul electric al moleculei gazoase este 1,19 D (M. T. R o g e r s şi colab. 1955), ceea ce implică o structură trigonală piramidală. Conductibilitatea electrică ($8{,}0 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 25°C) se explică printr-o autoionizare. Din difracţie de electroni rezultă o structură piramidală cu unghiul F—Br—F 86° şi $r_{Br-F} = 1{,}78$ Å (M. T. R o g e r s—1947). Speciile de ioni sugerate de conductibilitate sînt BrF_2^+ şi BrF_4^-. Primul ion este unghiular, iar al doilea plan, cu două dublete deasupra şi dedesubtul planului.

P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e. Trifluorura de brom este un dizolvant pentru mulţi derivaţi nemetalici sau metalici. Astfel, bromul dizolvat în trifluorură de brom reacţionează cantitativ cu fluorul gazos. Se autoionizează în acord cu valoarea mare a constantei lui T. T r o u t o n (25,3) :

$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$$

În acest caz BrF_4^- este baza de la care se cunosc sărurile $AgBrF_4$, $KBrF_4$, $Ba[BrF_4]_2$. Acizii corespunzători ce conţin cationul BrF_2^+ au fost preparaţi în unele cazuri $[BrF_2][SbF_6]$, $[BrF_2][NbF_6]$, $[BrF_2]_2[SnF_6]$. S-au putut titra conductometric astfel de baze cu astfel de acizi :

$$[BrF_2][SbF_6] + Ag[BrF_4] = Ag[SbF_6] + 2BrF_3$$

Acidul $[BrF_2][AuF_4]$ poate fi neutralizat cu o bază ca de exemplu $Ag[BrF_4]$:

$$Ag[BrF_4] + BrF_2[AuF_4] = Ag[AuF_4] + 2BrF_3$$

S-au preparat şi compuşii $[BrF_2]_3[AuF_6]$ şi $BrF_2[SbF_6]$. Aceste baze şi acizi pot reacţiona cu anhidride acide şi bazice spre a da reacţii de neutra-

lizare (V. G u t m a n n — 1950, A. G. S h a r p e, H. J. E m e l e u s — 1948):

$$VF_5 + Ag[BrF_4] \rightleftharpoons Ag[VF_6] + BrF_3$$

Trifluorura de brom are rolul fluorului care poate fi donor sau acceptor de electroni. Într-un sistem acid-bază ionul fluor are rolul protonului dar de sarcină opusă.

Halogenuri ca BF_3, $TiCl_4$, SiF_4, GeF_4 se dizolvă fără modificare în trifluorura de brom. Celelalte fluoruri ionice intervin în reacţii în care au rolul de donori sau acceptori de ioni F^-. Ele regenerează molecula de trifluorură de brom, pornind de la ionii BrF_2^+ sau pot să participe la constituirea ionilor MF_6^- sau uneori MF_4^- capabili să se asocieze chiar cu BrF_2^+. Fluorurile din grupa I şi a V-a se dizolvă în trifluorură de brom cu reacţie exotermă.

Solubilitatea fluorurilor alcaline creşte cu volumul cationului. Există un paralelism între acţiunea oxidantă, creşterea sarcinei nucleare şi scăderea tendinţei de a pierde ioni fluor a fluorurilor în sistemul periodic. Paralel scade solubilitatea fluorurilor metalice. Fluorurile grupei a V-a care pot acţiona ca acceptori de F^- sînt foarte solubile formînd soluţii conductibile.

În trifluorură de brom pot avea loc reacţii de solvatare (paranteza obişnuită înseamnă un compus intermediar) urmate de un proces de fluorurare:

$$K[PF_6] + BrF_3 = K[BrF_4] + (PF_5)$$

$$PF_5 + BrF_3 = (BrF_2PF_6)$$

$$(BrF_2PF_6) + K[BrF_4] = [K[PF_6] + 2BrF_3$$

Trifluorura de brom este un agent de fluorurare puternic. Dizolvă aurul (nu atacă platina), negrul de fum, iodul, sulful, fosforul, arsenul, borul, siliciul. Trifluorura de brom transformă CdI_2, $LiCl$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ în fluoruri. Reacţii complete de fluorurare au loc cu CuO, B_2O_3, Tl_2O_3, SiO_2, GeO_2, TiO_2, As_2O_3, SeO_2, Sb_2O_3, I_2O_5 şi parţiale cu BeO, MgO, ZnO, CdO, HgO, CaO, Al_2O_3, SnO_2, PbO_2 şi ThO_2 (H. J. E m e l e u s şi A. A. W o l f — 1950).

Metafosfaţii sînt transformaţi de trifluorura de brom în hexafluorofosfaţi, ortofosfaţii în fluoro şi bromofosfaţi, peroxisulfaţii şi pirosulfaţii în fluorosulfonaţi $M(FSO_3)$, cromaţii în fluorocromaţi $MCrF_4O$, permanganaţii în fluorosăruri roşii $MMnF_5$ sau galbene $MMnF_6$. Trifluorura de brom reacţionează violent cu halogenurile alcaline (NH_4F, NH_4Cl, KBr, KI, KF), alcalino-pămîntoase ($BaCl_2$) şi de argint ($AgCl$ şi AgF) formînd complecşi ce conţin anionul BrF_4^-, $Ag[BrF_4]$, $Ba[BrF_4]_2$, $K[BrF_4]$. Folosind trifluorură de brom s-au preparat compuşi nitroniu $(NO_2)_2[SnF_6]$ şi $NO_2[AsF_6]$ (H. J. E m e l e u s — 1950) şi nitrozil (A. A. W o o l f — 1951).

Reacţiile trifluorurii de brom cu compuşii organici sînt importante. Cu tetraclorura de carbon formează CBr_3F, CBr_2F_2 şi $CBrF_3$ (H. J. E m e l e u s — 1948).

Triclorura de iod ICl_3. A fost descoperită de J. L. G a y—L u s s a c (1814). Clorul lichid la —90°C se combină cu iodul sau cu o iodură (PbI_2) formînd triclorura de iod cristalină. O soluţie de triclorură de iod în acid clorhidric se prepară pe baza reacţiei (Y a. A. F i a l k o v şi F. E. K a g a n — 1952) :

$$KI + 2KIO_3 + 12HCl = 3ICl_3 + 3KCl + 6H_2O$$

sau prin acţiunea acidului clorhidric asupra pentaoxidului de diiod :

$$I_2O_5 + 10HCl = 2ICl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

Se mai poate obţine prin acţiunea pentaclorurii de fosfor asupra bromurii de iod, prin acţiunea clorului asupra iodatului de argint, a clorurii de sulfuril asupra iodului etc.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. În stare solidă, triclorura de iod se prezintă sub formă de cristale aciculare galbene ca lămîia, uşor transformabile în plăci triclinice roşii-oranj care sublimă la temperaturi sub 0°C. Este delicvescentă şi are miros înţepător. Reţeaua cristalină a triclorurii de iod constă din molecule plane I_2Cl_6 (fig. 59) cu dublete de electroni ale iodului neutralizate de o parte şi de alta a planului (K. H. B o s w i j k, E. H. W i e b e n g a — 1954). Punctele de fierbere şi de topire nu sînt exacte din cauza descompunerii în monoclorură de iod şi clor. Din densitatea de vapori rezultă că la 77°C disocierea este completă.

Este solubilă într-o serie de dizolvanţi minerali şi organici (SO_2, $POCl_3$, SO_2Cl_2, $AsCl_3$, benzen, acid acetic, tetraclorură de carbon etc.). Deşi spectrul de absorbţie în tetraclorură de carbon este cel al compuşilor de disociere totală :

$$ICl_3 \rightleftarrows Cl_2 + ICl$$

totuşi, dat fiind faptul că clorul este puţin solubil în tetraclorură de carbon se admite o ionizare simultană (M. N. G r e e n w o o d şi H. J. E m e l é u s — 1950) :

$$2ICl_3 \rightleftarrows ICl_2^+ + ICl_4^-$$

ceea ce explică şi conductibilitatea electrică a acestei soluţii.

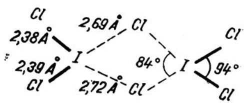


Fig. 59

P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e. Reacţiile triclorurii de iod se explică ţinînd seama de disocierea sa în clor şi monoclorură de iod. Reacţionează cu hidrogenul formînd acid clorhidric şi monoclorură de iod. La temperatură mai înaltă se formează acid clorhidric şi iodhidric. Atacă fosforul, potasiul cu care se aprinde, argintul mercurul şi oxizii lor. Are rol de oxidant faţă de acidul sulfuros, sulfhidric, sărurile de fier (II),

de staniu (II) şi mulţi compuşi organici. Apa o hidrolizează după reacţia globală (T a r u g i — 1918) :

$$2ICl_3 + 3H_2O \rightleftarrows 5HCl + ICl + HIO_3$$

Procesul de hidroliză este incomplet (B. V. S o l d a t o v, S. A. V o z n e s e n d k i i —1941). Reacţia cu hidroxidul de potasiu este complicată producîndu-se clorură de potasiu, iodat, iod, iodură, hipoclorit, clorat, periodat.

Triclorura de iod adiţionează cloruri alcaline sau alte cloruri ale unor elemente puternic electropozitive, formînd combinaţii cristaline de tipul $MICl_4$. Sarea de potasiu se mai obţine prin acţiunea acidului clorhidric concentrat asupra iodaţilor :

$$KIO_3 + 6HCl = KICl_4 + Cl_2 + 3H_2O$$

Triclorura de iod reacţionează cu triclorura de aluminiu formînd $I[AlCl_6]$ şi cu pentaclorura de antimoniu formînd $I[SbCl_8]^-$. Structurile acestora sînt considerate intermediare între $[ICl_2]^+[SbCl_6]^-$ şi $[ICl_4]^-$ $[SbCl_4]^+$ pe de o parte şi între $[ICl_2]^+$ $[AlCl_4]^-$ şi $[ICl_4]^-[AlCl_2]^+$ pe de altă parte (C. G. V o n k şi E. H. W i e b e n g a — 1959).

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Soluţia apoasă de ICl_3 este un antiseptic puternic, care chiar în soluţie apoasă şi diluţie mare distruge bacteriile. Datorită proprietăţii de a oxida sulful se întrebuinţează la dezagregarea minereurilor sulfuroase (pirită etc.) în soluţie clorhidrică. De asemenea este utilizată în chimia organică drept transportor de clor foarte activ, deoarece se disociază în monoclorură de iod şi clor. În acest fel se explică acţiunea catalitică a iodului în chimia organică.

Tribromura de iod. Tribromura de iod IBr_3 se descrie ca un lichid brun închis solubil în apă şi alcool. Există unele indicaţii electrometrice că se găseşte în sistemul iod-brom alături de monobromură de iod fără să i se poată preciza exact compoziţia (J. H. F a u l l şi G. S. F o r b e s — 1933).

C o m b i n a ţ i i d e t i p AB_5. Se cunosc pînă în prezent numai două pentahalogenuri : BrF_5 şi IF_5. În fiecare compus există cinci perechi de electroni participante şi o pereche de electroni liberă.

Pentafluorura de brom BrF_5. A fost preparată de O. R u f f şi H. M e n z (1931) introducînd un curent de vapori de brom diluaţi cu azot şi un exces de fluor într-un vas de cupru încălzit la 200°C. Produsul brut este purificat prin distilare. Reacţia prezintă pericol de explozie mai ales în vas de platină. Se poate folosi ca substanţă iniţială trifluorura de brom, însă echilibrul reacţiei :

$$BrF_3 + F_2 \rightleftarrows BrF_5$$

nu este atins. Se condensează amestecul de trifluorură şi pentafluorură de brom la —60°C şi se distilă la presiune redusă în vas de cuarţ sub 0°C. Excesul de fluor se condensează într-o trapă răcită cu aer lichid.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Este un lichid aproape incolor care se solidifică la —61,3°C şi fierbe la 40,5°C. În stare de vapori nu este asociată,

însă constanta lui F. T r o u t o n (23,7) a lichidului, indică o oarecare asociere. În spectrul C. V. Raman s-au măsurat nouă frecvențe fundamentale. Aceste date sînt în acord cu o structură tetragonal-piramidală și infirmă structura de bipiramidă trigonală (T. G. B u r k e și E. A. J o n e s — 1951).

P r o p r i e t ă ț i c h i m i c e. Disocierea sa începe abia la 400°C. Apa o transformă în acid fluorhidric, oxitrifluorură de brom $BrOF_3$ și apoi acid bromic. Atacă sodiul, cuprul, argintul, calciul, cadmiul, titanul, cromul, platina. Pentafluorura de brom arde în dioxid de sulf, hidrogen și oxid de carbon. Transformă oxizii WO_3, MoO_3, Cr_2O_3, P_2O_5, I_2O_5, As_2O_5 SiO_2, MgO în fluoruri. Deplasează ceilalți halogeni din sărurile lor și atacă multe substanțe organice.

Pentafluorura de iod IF_5. Pentafluorura de iod a fost obținută de G o r e în anul 1871, încălzind la roșu fluorura de argint cu vapori de iod :

$$5AgF + 3I_2 = 5AgI + IF_5$$

O. R u f f și R. K e i n (1930—1931) și O. R u f f și A. B r a i d a (1934) au preparat-o încălzind pentaoxidul de diiod cu fluor, reacție în care se formează și puțină oxitrifluorură de iod care se depune pe pereți sub formă de cristale :

$$2I_2O_5 + 10F_2 = 4IF_5 + 5O_2$$

$$2I_2O_5 + 6F_2 = 4IOF_3 + 3O_2$$

Heptafluorura de iod care se formează în exces de fluor se elimină menținînd tifluorura lichidă la —10°C și sub o presiune de 100 mm Hg. Se purifică prin distilare în vase de cuarț topit.

P r o p r i e t ă ț i f i z i c e. Se prezintă ca un lichid incolor care fierbe la 98°C și se solidifică la 9,6°C. Din spectrul de vibrație i se atribuie o structură de piramidă tetragonală cu dubletul iodului neutilizat ocupînd vîrful unui octaedru (R. C. L o r d — 1950, R. L. S c o t t — 1950, W. G. P a l m e r — 1953). Atomii de fluor se găsesc în vîrfurile bazei pătrate, iar atomul de iod și fluorul celălalt pe axa tetragonală, normală pe bază. Momentul de dipol în stare de vapori 2,18 D reflectă o disimetrie structurală marcată. Datele de raze X indică o structură de bipiramidă triunghiulară.

P r o p r i e t ă ț i c h i m i c e. Pentafluorura de iod este stabilă pînă la 400°C. Ulterior are loc o disociere care provoacă creșterea numărului de coordinație al atomului central, cel mai electropozitiv :

$$7IF_5 \rightleftarrows I_2 + 5IF_7$$

Metalele alcaline sînt atacate superficial și explodează la încălzire în pentafluorură de iod. Atacă încet Ag, Mg, Cu, Fe, Hg și Cr. Reacționează cu multe substanțe (E. E. A y n s l e y — 1953).

Anhidrida iodică formează cu IF_5 cristale albe de oxitrifluorură de iod. Oxizi P_2O_5, V_2O_5, Sb_2O_5, Cr_2O_3, WO_3 se dizolvă în pentaflorură de

iod formînd POF_3, VOF_3, $SbF_5 \cdot IO_2$, CrO_2F_2 și $WO_3 \cdot 2IF_5$. Sînt posibile reacții de tip acid-bază în care pentafluorura de iod acționează ca dizolvant :

$$SbF_5 + IF_5 = SbIF_{10} \xrightarrow{KI} KSbF_6 + IF_5$$

$$BF_3 + KF \xrightarrow{IF_5} KBF_4$$

Conductibilitatea specifică a pentafluoruri de iod în acid fluorhidric la 25°C este $1{,}53 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ și indică un anumit grad de ionizare :

$$2IF_5 \rightleftarrows IF_6^- + IF_4^+$$

Prin adaos de iodură de potasiu la pentafluorură de iod se formează la fierbere hexafluoroiodatul de potasiu KIF_6 care reacționează cu apa astfel :

$$KIF_6 + 3H_2O = K^+ + 6F^- + IO_3^- + 6H^+$$

Ionul IF_6^- cu configurația electronică $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$ a stratului de valență al iodului are o structură octaedrică (H. J. Emeléus, A. G. Sharpe — 1950).

Combinații de tip AB_7. Există un singur reprezentant al acestei clase IF_7. Volumul atomului de iod este suficient de mare pentru a coordina șapte atomi de fluor. Combinațiile cu numărul de coordinație șapte sînt puțin obișnuite. Combinația pierde ușor fluor trecînd în pentafluorură de iod.

Heptafluorura de iod IF_7. A fost preparată de O. Ruff și R. Keim (1930—1931) saturînd pentafluorura de iod încălzită la 90°C cu un curent de fluor și trecînd amestecul într-un tub de platină încălzit sub 290°C. Amestecul se condensează și se fracționează (W. C. Schumb și M. A. Lynch — 1950) :

$$IF_5 + F_2 \rightleftarrows IF_7$$

Proprietăți fizice. Este un gaz incolor care fumegă la aer și atacă mucoasele. Solidul se topește sub ușoară presiune la 5—6°C. Lichidul supratopit fierbe la 4,5°C. Are o structură de bipiramidă pentagonală cu cei doi atomi mai mobili în vîrfuri. Heptafluorura de iod se descompune în pentafluorură de iod cu o structură de piramidă pătrată (R. C. Lord — 1950, R. L. Scott — 1950).

Proprietăți chimice. Reacționează numai la temperatura la care se poate disocia ca un amestec de fluor și pentafluorură de iod. Atacă totuși la temperatura ordinară sulful, arsenul, fosforul alb, borul și siliciul. Sodiul, potasiul, bariul, magneziul, aluminiul reacționează violent cu heptafluorura de iod. Iodul reduce heptafluorura la pentafluorură de iod :

$$IF_5 + F_2 \underset{I_2}{\overset{F_2}{\rightleftarrows}} IF_7$$

Reacționează cu apa formînd acid periodic și acid fluorhidric.

OXIHALOGENURILE HALOGENILOR

Se cunosc precis dioxifluorura de brom BrO_2F şi oxifluorurile de iod IOF_3 şi IO_2F.

Dioxifluorura de brom. A fost preparată de M. Schmeisser şi E. Pammer — 1957, barbotînd fluor printr-o suspensie de dioxid de brom în perfluorpentan C_5F_{12} sau înlocuind fluorul cu pentafluorură de brom şi dioxidul de brom cu bromat :

$$BrF_5 + 5BrO_2 = 5BrO_2F + 1/2Br_2$$

$$KBrO_3 + BrF_5 = KBrF_4 + BrO_2F + 1/2O_2$$

S-a mai obţinut la temperatura de $-50°C$ după fracţionare sub $-20°C$ pe baza reacţiei :

$$BrF_5 + 2Br_2 + 10O_3 = 5BrO_2F + 10O_2$$

Poate fi considerată ca o fluorură a acidului bromic $BrO_2(OH)$. Oxifluorurile iodului se consideră fluoruri ale radicalilor $(IO)^{3+}$ şi $(IO_2)^+$ în care iodul este pentavalent. Prima combinaţie rezultă prin acţiunea pentafluorurii de iod asupra pentaoxidului de diiod :

$$I_2O_5 + 3IF_5 = 5IOF_3$$

Ultima rezultă prin dismutaţia precedentei la 100°C (E. E. Aynsley — 1953) :

$$2IOF_3 = IO_2F + IF_5$$

POLIHALOGENURI

Se ştie de multă vreme că iodul se asociază cu un ion de iod formînd un ion complex solubil :

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$$

Se cunosc halogenocloruri, polibromuri, halogenobromuri, poliioduri şi halogenoioduri. Se cunosc săruri care conţin ioni tetracloroiodic $(ICl_4)^-$ şi dicloroiodic ICl_2^- (W. Cremer şi R. Ducan — 1931). A fost izolat chiar acidul $H(ICl_4)\cdot 4H_2O$. Dizolvînd bromul în acid bromhidric s-a obţinut HBr_3 şi există dovezi despre existenţa $HClBr_2$ şi $HBrI_2$. Folosind proprietatea bromului de a se dizolva în bromuri s-au obţinut polibromuri de tipul $M^{II}Br_4$ care sînt dimeri sau săruri duble deoarece sînt diamagnetice şi MBr_{2n+1} în care $n = 1$, 2 şi 3. La acestea se mai adaugă şi săruri de tipurile $MClBr_2$ şi $MBrCl_2$.

Echilibrul dintre brom şi o bromură alcalină în care apar polibromuri a fost studiat pe baza unor măsurători de solubilitate, de coeficient de schimb cu un dizolvant neionizant etc. :

$$Br^- + nBr_2 \rightleftarrows Br_{2n+1}^-$$

S-au preparat polibromuri ale metalelor alcaline grele, ale amoniului tetrasubstituit și ale cationilor voluminoși ai alcaloizilor.

Poliiodurile descoperite sînt de tipul I_3^-, I_5^-, I_7^-, I_9^-. Poliiodurile de tipul MI_4 fiind diamagnetice înseamnă că sînt duble M_2I_8 sau mixte MI_3 și MI_5, condiții în care dispar electronii neîmperecheați. Halogenoiodurile au formula generală $(I_aX_bY_c)$. Numerele a, b, c se supun regulii $a + b + c = 2n + 1$ (n întreg) ceea ce reprezintă condiția ca ansamblul respectiv să fie diamagnetic.

Existența poliiodurilor se demonstrează prin studii de solubilitate a iodului în ioduri, studii crioscopice, conductometrice, de absorbție a luminii, coeficienți de repartiție etc.

Ele se obțin sub formă cristalină topind direct iodul cu iodura respectivă sau dizolvînd iodul și iodura într-un dizolvant care ulterior se îndepărtează. Este interesant că locul cationului cu volum mare poate fi luat de un ion complex, de exemplu : $[Zn(NH_3)_4]I_5$ și $[Cd(NH_3)_2]I_7$ sau $[(C_6H_5)_4As]I_3$, $[(C_2H_5)_4N]I_7$, $[(CH_3)_4N]I_5$, $[(CH_3)_4N]I_9$. Poliiodurile hidrolizează ușor și se dizolvă în dizolvanți cu constantă dielectrică mare ca alcooli, cetone, ceea ce reflectă o natură covalentă-polară. La descompunere termică se formează compușii cu energia de rețea cea mai mare :

$$CsICl_2 = CsCl + ICl = CsI + Cl_2$$

Sînt mai stabile termic combinațiile cu structura cea mai simetrică și cele cu metalul cel mai greu. Halogenul cel mai electronegativ înlocuiește pe cel mai puțin electronegativ și cel mai electropozitiv pe cel mai puțin electropozitiv dintr-o polihalogenură :

$$KIBr_2 + Cl_2 = KICl_2 + Br_2$$

$$MBr_3 + I_2 = MIBr_2 + IBr$$

Polihalogenurile se pot dizolva în halogeni lichizi din care cristalizează din nou la evaporare. Un halogen se poate adiționa la o polihalogenură :

$$KICl_2 + Cl_2 = KICl_4$$

Ionii ICl_2^- și $IBrCl^-$ sînt liniari și simetrici în primul caz ($r = 2{,}34$Å) și desigur asimetrici în al doilea ($r_{I\text{-}Br} = 2{,}50$ Å și $r_{I\text{-}Cl} = 2{,}38$ Å (R. C. L. M o o n e y — 1939). S-au găsit ioni ICl_2^- liniari și cu cele două distanțe I—Cl diferite în $(C_4H_{12}N_2)(ICl_2)_2$ (C. R ö m m i n g — 1958).

Ionul ICl_4 are o structură plană în $KICl_4$ (R. C. L. M o o n e y — 1938) și ionul BrF_4^- are o structură plan pătrată cu distanța Br—F = 1,88 Å (W. G. S l y și R. E. M a r s h — 1957).

Ionul triiodură are o structură liniară cu distanțe egale între atomii de iod în săruri cu cationi mari ca $[(C_6H_5)_4As]I_3$ ($r_{I\text{-}I} = 2{,}91$ Å (R. C. L. M o o n e y și J. C. S l a t e r — 1959) și o structură unghiulară și distanțe I—I diferite în alți compuși ca NH_4I_3, CsI_3 etc. ($r_{I\text{-}I} = 2{,}83$ și $3{,}04$ Å și $\alpha = 176°$ H. A. T a s m a n și K. H. B o s w i j k — 1955).

Lungimea legăturilor în ICl_2^-, $IClBr^-$ şi ICl_4^- este cea pentru legături simple covalente pe cînd în toţi ionii poliiodurilor distanţele sînt intermediare între cea covalentă (r_{I-I} =2,68 Å) şi cea mai scurtă distanţă intermoleculară în iodul cristalin 3,54 Å.

Structura poliiodurilor superioare constă din plane în care ionul iod leagă una, două sau mai multe molecule de iod. Distanţele dintre planele legate prin forţe van der Waals sînt mari (4,3 Å). Distanţele dintre atomii

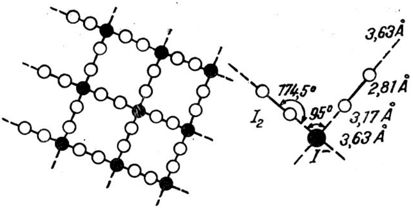


Fig. 60

de iod din plan sînt diferite şi pe măsură ce se trece la ioni superiori molecula I_2 este din ce în ce mai puţin deformată şi distanţa tinde spre cea din molecula liberă. În fig. 60 este dată structura unui strat pentru ionul I_5^- din $N(CH_3)_4I_5$ (J. Broockewa — 1957).

S-a sugerat că iodul nu utilizează orbitalii săi *d* de sub stratul de valenţă pentru legături covalente. Ionul I_5^- rezultă probabil ca şi ceilalţi ioni de poliioduri din interacţiunea ionilor iod cu molecule polarizabile de iod (R. J. Hach, R. E. Rundle — 1951). Pentaclorura de fosfor interacţionează cu ionii de iod în soluţie pentru formarea unei polihalogenuri complexe PCl_6I. Aceasta se mai obţine prin topirea componenţilor. Formarea combinaţiei este evidenţiată de măsurători de conductibilitate electrică. Complexul are structura $[PCl_4]^+[ICl_2^-]$. Se admite că pentaclorura de fosfor oxidează iodul la monoclorură de iod care cu PCl_5 sau $[PCl_4]Cl$ formează $[PCl_6]I$. Acelaşi compus de culoare galben-oranj se formează în reacţia triclorurii de fosfor cu clorura de iod. Reacţia poate fi scrisă în stadii :

$$PCl_3 + 2ICl = PCl_5 + I_2$$
$$PCl_5 + ICl = PCl_6I$$

sau global :

$$PCl_3 + 3ICl = PCl_6I + I_2$$

Un compus analog se poate obţine din tribromură de fosfor şi monobromură de iod sau amestecînd pentabromură de fosfor cu monobromură de iod în disulfură de carbon :

$$PBr_3 + 3IBr = PBr_6I + I_2$$

Măsurători de conductibilitate electrică arată că iodul este transportat la anod, pe cînd fosforul la catod în acord cu reprezentarea : $[PBr_4]^+$ $[IBr_2]^-$.

PRIVIRE GENERALĂ ASUPRA STRUCTURII ŞI PROPRIETĂŢILOR HALOGENURILOR

În fiecare grupă a sistemului periodic, primul element se deosebeşte de celelalte, deoarece acestea din urmă pot folosi orbitali *d* pe lîngă *s* şi *p* pentru a forma legături. Fluorul formează de obicei fluoruri în care metalul se găseşte în trepte superioare de valenţă. Fluorul formează o legătură covalentă, clorul patru, bromul mai mult decît trei numai în pentafluorura de brom şi iodul şase şi şapte legături covalente.

Fluorul fiind cel mai electronegativ formează legături cu caracterul ionic cel mai pronunţat. Fluorurile metalice au structuri ionice. Structurile fluorurilor diferă de ale altor halogenuri pentru acelaşi metal. Unii dioxizi au aceeaşi structură ca difluorurile, pe cînd clorurile, bromurile şi iodurile respective se aseamănă cu disulfurile, diselenurile şi ditelururile.

Iodurile sînt, în general, solide cristaline cu o culoare mai intensă decît bromurile şi clorurile corespunzătoare, diferenţa fiind mai netă pentru compuşii poliiodaţi (J. H. Kastle — 1899). Solubilitatea iodurilor este mai mică decît a bromurilor şi clorurilor corespunzătoare. Formarea iodurilor are loc cu cea mai mică degajare de energie în aceeaşi serie de halogenuri.

Contracţia de volum la formarea iodurilor este cea mai mică şi de aceea iodurile, deşi izomorfe uneori cu restul halogenurilor nu formează decît o serie lacunară de cristale mixte cu clorurile şi bromurile.

Iodurile se topesc fără descompunere, mai uşor decît bromurile şi clorurile şi se volatilizează mai uşor. Culoarea, solubilitatea şi fuzibilitatea bromurilor este intermdiară între cloruri şi ioduri. Conductibilitatea electrică a halogenurilor creşte în ordinea : cloruri, ioduri şi bromuri, în apă ; ioduri, bromuri, cloruri în amoniac şi cloruri, bromuri, ioduri în acid cianhidric (K. A. Kraus — 1949).

Fluorurile prezintă punctele de topire şi de fierbere cele mai înalte. Caracterul ionic cel mai pronunţat corespunde pentru acelaşi element halogenurilor inferioare. În seria metalelor alcaline solubilitatea creşte cu dimensiunile halogenului şi distanţa interatomică. Considerînd fluorurile dintr-o singură serie, solubilitatea creşte cu creşterea razei cationului.

Ionul F^- are o rază de 1,36 Å comparabilă cu cea a ionului O^{2-} de 1,40 Å, ceea ce face ca structurile fluorurilor şi oxizilor să fie asemănătoare (H. J. Emeléus in Fluorine Chemistry, J. H. Simons — 1950). Cele mai multe fluoruri au reţele tridimensionale, pe cînd clorurile, bromurile şi iodurile au reţele stratificate. De exemplu, difluorura de calciu

posedă o rețea ionică tridimensională pe cînd diclorura și dibromura de calciu posedă o structură de rutil deformată și diiodura de calciu o structură în pături. Din punct de vedere structural, halogenurile simple se clasifică în : halogenuri tridimensionale, în straturi, în lanțuri și halogenuri moleculare.

Halogenuri tridimensionale. Toate halogenurile alcaline (cu excepția CsCl, CsBr, CsI) și AgF, AgCl, AgBr cristalizează la temperatura ordinară în rețeaua clorurii de sodiu. Clorura, bromura și iodura de cesiu, TlCl, TlBr și TlI roșie cristalizează în rețeaua clorurii de cesiu. Structura clorurii de cesiu este mai densă decît a clorurii de sodiu. Întrucît numărul de coordinație este opt față de șase, deci este de așteptat ca sub acțiunea presiunii halogenurile cu structura clorurii de sodiu să adopte structura clorurii de cesiu. Trecerea de la structuri de tip clorură de sodiu la cele de tip clorură de cesiu are loc prin încălzire. Astfel, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I cristalizează sub 184,3, 137,8 și respectiv —17,6°C în rețeaua clorurii de sodiu și peste aceste temperaturi în cea a clorurii de cesiu. Halogenurile de cupru (I) (cu excepția CuF) cristalizează în rețeaua blendei. Peste temperaturile de 407°C clorura de cupru (I), peste 385°C bromura de cupru (I) și peste 369°C iodura de cupru (I) adoptă structura würtzitei.

Difluorurile cu ioni voluminoși (Cd, Cu, Hg, Sr, Pb, Ba) cristalizează în rețeaua fluorinei cu număr de coordinație opt, iar cele cu cation puțin voluminos (Mg, Ni, Co, Fe, Mn și Zn) în rețeaua rutilului cu număr de coordinație mic. Unele cloruri și bromuri cu ioni voluminoși (Me^{2+} și Me^{3+}) cristalizează în rețele ionice în contrast cu structurile în lanțuri sau pături ale unui număr mare de dicloruri și dibromuri. Astfel difluorurile de Ca, Sr, Ba, Pb, Eu și diclorura de Sr cristalizează în rețeaua fluorinei. Diclorurile de Ba, Pb, Eu, Sm, difluorura de plumb, dibromurile de bariu și plumb, diiodura de bariu cristalizează în rețeaua diclorurii de plumb (II) (fig. 61) (H. B r a e k k e n — 1932), iar diclorura de calciu și plumb în rețeaua stratificată a diiodurii de cadmiu. Unele tricloruri și tribromuri cristalizează în rețeaua triclorurii de uraniu (W. H. Z a c h a r i a s e n — 1948) : clorurile de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Ac, U, Np, Pu, Am, bromurile de La, Ce, Pr, Ac, U, αNp. O proiecție a cristalului de triclorură de uraniu este dată în fig. 62 din care se poate observa coordinația ionilor.

Halogenurile descrise au o structură esențială ionică cu excepția blendei. Acestea posedă numere de coordinație mari și aranjamentul unor ioni în jurul altora este simetric (tabelul 36). Un număr mare de halogenuri de acest tip prezintă structuri mai mult sau mai puțin deformate.

Halogenuri cu structuri în straturi. Este știut faptul că anumite halogenuri pot fi privite ca avînd o structură constituită dintr-un aranjament compact al atomilor de halogen. După modul de ocupare al golurilor de atomii metalici rezultă structuri tridimensionale, bidimensionale, mono-

dimensionale sau finite. Se observă din fig. 63 împachetarea a două straturi de halogeni de așa natură încît între straturi rezultă goluri octaedrice ocupate de ioni metalici. Cele două straturi cu atomii metalici între ele

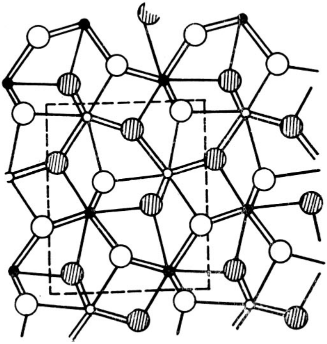


Fig. 61

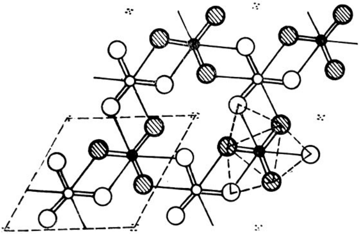


Fig. 62

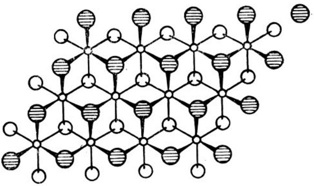


Fig. 63

Tabelul 36. **Simetria golurilor ocupate de ionii M și X în halogenuri ionice**

Structura	Gol ocupat de M	Gol ocupat de X
MX NaCl	Octaedric MX_6	Octaedric XM_6
CsCl	Cubic MX_8	Cubic XM_8
MX_2 MgF_2 rutil	Octaedric MX_6	Triunghiular XM_3
CaF_2	Cubic MX_8	Tetraedric XM_4
MX_3 SeF_3	Octaedric MX_6	Liniar XM_2

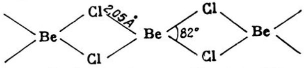
se leagă de alte straturi duble asemănătoare în exterior prin forţe van der Waals. Cînd succesiunea straturilor este ABC—ABC se realizează o structură cubică, cînd succesiunea este AB—AB aranjamentul este hexagonal. Halogenurile simple cu structuri tipic stratificate fac parte din sistemul cubic sau hexagonal cu proporţie de goluri ocupate ca în tabelul 37. În structura diclorurii de cadmiu cristalizează : $CdCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$,

Tabelul 37. **Ocuparea golurilor în reţelele stratificate ale unor halogenuri**

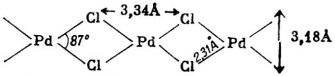
Goluri octaedrice ocupate de M	Tipul reţelei compacte a X	
	Cubică	Hexagonală
Toate	LiCl	
Jumătate	$CdCl_2$	CdI_2
O treime	$CrCl_3$	BiI_3

$NiCl_2$, NiI_2, $MgCl_2$, $ZnBr_2$, $MnCl_2$. În reţeaua diiodurii de cadmiu cristalizează : CdI_2, CuI_2, MgI_2, ZnI_2, PbI_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, YbI_2, $MgBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $CdBr_2$, $NiBr_2$, VCl_2, $TiCl_2$, TiI_2 şi o serie de hidroxizi de tipul $A(OH)_2$ şi de disulfuri. În reţeaua triiodurii de bismut cristalizează SbI_3, AsI_3, $FeCl_3$, $CrBr_3$, $SeCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3, $FeBr_3$, $TiBr_3$.

Halogenuri cu structuri în lanţuri. Există un număr mic de halogenuri cu structuri în lanţuri. Astfel, diclorura de beriliu (R. E. Rundle, P. H. Lewis — 1952) constă din lanţuri infinite formate din tetraedre $BeCl_4$ legate prin laturile opuse :



Structuri asemănătoare, în lanţuri, posedă şi $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, NbI_4, TaI_4, αUF_5, BiF_5. Structura diclorurii de paladiu este ilustrată în fig. 64 (A. F. Wells — 1938)



Clorura şi bromura de cupru (II) anhidre sînt construite din lanţuri de acelaşi tip ca şi clorura de paladiu (II).

Halogenuri moleculare. Halogenurile cu structuri moleculare posedă molecule în nodurile reţelei cristaline. Halogenurile nemetalice au puncte de topire joase şi se studiază greu. Studiul lor prin difracţie de electroni se referă la starea gazoasă. În aceste cazuri este importantă mai ales structura internă a moleculei şi mai puţin modul în care se aranjează acestea în cristal. Aranjamentul în cristal depinde de forma moleculelor. Structura tetraiodurii de staniu (F. Meller şi I. Fankuchen — 1955)

(v. fig. 213, vol. I) poate fi comparată cu structura diiodurii de nichel și a iodurii de cupru (I). Se vede din figură prezența tetraedrilor SnI_4. Aranjamentul atomilor de iod este același ca și atomii de iod în iodura de cupru (I), adică o structură de tip blendă. Dacă în jumătate din golurile octaedrice ale structurii compacte a atomilor de iod se plasează atomi de nichel, astfel încît aceștia să se găsească în anumite plane, se obține structura diiodurii de nichel (structura $CdCl_2$). Considerînd în aceeași structură cubic compactă a atomilor de iod golurile tetraedrice și ocupînd jumătate din acestea cu ioni de Cu^+, astfel încît să se obțină o structură tridimensională (structura blendei) rezultă structura iodurii de cupru (I). În structura tetraiodurii de staniu numai o optime din golurile tetraedrice sînt ocupate cu atomi, motiv pentru care se obține o structură cu molecule discrete. În structurile CuI, SnI_4, NiI_2 și CdI_2 fiecare atom de iod are doisprezece vecini echidistanți. Distanțele I—I cele mai scurte sînt la 4,28 ; 4,30 ; 4,18 ; 4,22 Å. În rețeaua iodurii de staniu cristalizează SiI_4, GeI_4, $TiBr_4$, TiI_4.

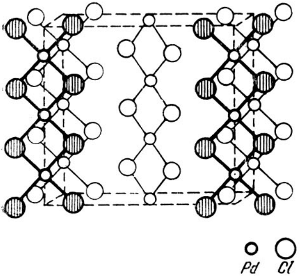


Fig. 64

Majoritatea moleculelor halogenurilor nemetalice posedă aceeași structură în cristal ca și în stare de vapori. Diclorura de galiu însă constă în stare cristalină din ioni $GaCl_4^-$ și Ga^+ (G. Garton și H. M. Powell— 1957).

Un număr de halogenuri există în stare cristalină ca molecule dimere. Astfel, tribromura de aluminiu se găsește ca molecule duble, în cristal (P. A. Reneș, C. H. Mac Gillavry — 1945). Două tetraedre distorsionate sînt unite printr-o latură. Triclorura de aur (III) constă din molecule plane Au_2Cl_6. Pentaclorura de niobiu constă din molecule duble în rețeaua cristalină (A. Zalkin, D. E. Sands — 1958). În acest caz două octaedre sînt legate printr-o latură.

În general, se poate observa regula că pe măsură ce numărul de coordinație scade are loc o trecere de la structuri tridimensionale la structuri stratificate și moleculare. Astfel, în cazul triclorurilor de uraniu UCl_3 cu număr de coordinație nouă, de plutoniu $PuBr_3$ cu număr de coordinație opt, de crom $CrCl_3$ și bismut BiI_3 cu număr de coordinație șase se obțin structuri stratificate. În cazul Al_2Br_6 și Au_2Cl_6 cu număr de coordinație patru, SbF_3 și $SbCl_3$ cu număr de coordinație trei se obțin structuri moleculare.

ASTATINUL

Simbol : At ; $Z = 85$; Masă atomică [210]

Elementul cu numărul de ordine 85 a fost căutat între anii 1920—1940 prin metode radiochimice.

H. Hulubei și J. Cauchois (1939) au descoperit în spectrul de raze X al unui depozit activ de radon niște linii pe care le-au atribuit elementului cu numărul de ordine 85. B. Karlik și T. Bernert (1944) au arătat că radiul A emite alt tip de raze α atribuite ^{218}At. Existența naturală a ^{218}At a fost confirmată de R.J. Walen (1948) și a ^{215}At de P. Avignon (1950). Al treilea izotop natural ^{217}At a fost pus în evidență de A. Ghiorso (1952). Izotopi artificiali (^{211}At) au fost obținuți de E. Segré (1940) la Berkley, bombardînd bismutul cu particule α de 20 MeV :

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{211}_{85}At \begin{cases} \longrightarrow 40\%\ ^{207}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \\ \longrightarrow 60\%\ ^{211}_{84}Po\ (Ac\ C') \end{cases}$$

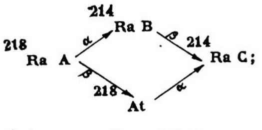
E. Segré l-a numit astatin (*astatos*-instabil). Bombardînd aurul cu C^{6+} s-au obținut ^{201}At și ^{207}At (1950) :

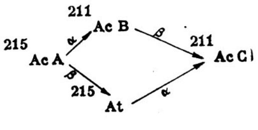
$$^{197}_{79}Au + ^{12}_{6}C = ^{201-207}_{85}At + (8-2)\left(^{1}_{0}n\right)$$

Există cîte un izotop radioactiv în fiecare familie naturală și în familia artificială a neptuniului (B. Karlik și T. Bernert — 1942).

IZOTOPII ASTATINULUI

Se cunosc astăzi 21 de izotopi cu numere de masă cuprinse între 200 și 219. Cea mai lungă perioadă de dezintegrare este a ^{210}At de 8,3 ore. Toți izotopii produc prin dezintegrare particule α. O serie de izotopi suferă o captură periferică de electroni. Cei trei izotopi naturali cu viață foarte scurtă apar în bifurcațiile următoare :





Prin dezintegrarea franciului care apare în seria radioactivă $4n + 1$ se obține $^{217}_{85}At$:

$$^{221}_{87}Fr \xrightarrow[5\ min]{\alpha} {}^{217}_{85}At \xrightarrow[2{,}1\cdot10^{-2}\ ore]{\alpha} {}^{213}_{83}Bi$$

Prin dezintegrările α ale diferitelor specii de franciu se obţin în total cinci izotopi ai astatinului. Izotopul utilizat în cercetările chimice şi biologice este $^{211}_{85}At$. Utilizarea unor particule α cu energie de peste 28 MeV produce printr-o reacţie $^{209}_{83}Bi$ (α, $2n$) ^{211}At, care prin captură de electroni trece în poloniu 210 (E. L. Kellog şi E. Segré — 1947).

Separare şi preparare. Se poate separa topind proba de bismut iradiată cu particule α în vid la 425—700°C cînd distilă astatinul într-un tub în U răcit cu aer lichid (M. W. Parrott şi colab. 1955). Astatinul neaderent de pe tubul de sticlă se poate dizolva în acid azotic.

Proprietăţi fizice. Astatinul este cel mai greu halogen. Avînd o viaţă scurtă, atît izotopii naturali cît şi cei artificiali, sînt greu de studiat. Experienţe de transport arată că astatinul migrează ca ion negativ. Astatinul dizolvat în acid sulfuric se depune electrolitic la catod din soluţia la care s-a adăugat cromat de potasiu. Tehnica extracţiei cu dizolvanţi s-a dovedit foarte indicată în cazul astatinului (W. Neumann — 1957). Eterul izopropilic este foarte indicat pentru extracţia astatinului.

Proprietăţi chimice. E. Segré şi colab. (1949) au adus cele mai importante contribuţii la cunoaşterea chimiei astatinului. Există dovezi asupra disproporţionării astatinului la At^{x+} şi At^- în dizolvanţi organici ca tetraclorura de carbon. În soluţie alcalină astatinul este complet antrenat prin coprecipitare de sărurile de argint. Folosind iodura de argint aceasta antrenează complet astatinul.

Astatinul este redus la At^- în soluţie acidă de zinc, dioxidul de sulf şi clorura de staniu (II) şi este oxidat de sărurile de fier (III), brom şi peroxisulfaţi. În soluţie clorhidrică este antrenat de sulfurile de bismut, mercur, antimoniu şi argint. Din studii de extracţie, W. Neumann (1957) conchide că se formează ionul $AtCl_2^-$. După oxidare cu acid azotic migrează la anod, ca dovadă că se găseşte sub formă de ion oxigenat negativ. Este probabil că există anionii AtO^- şi AtO_3^-. Astatinul are proprietăţi metalice mai pronunţate decît iodul, apropiindu-se prin aceasta de poloniu. Din soluţie slab azotică se depune ca şi poloniul pe lamele de cupru, aur sau bismut. După potenţialul catodic (1,22 V) aparţine metalelor nobile. Reducerea la treapta —1 este mai dificilă (deosebirea de iod) şi hidracidul HAt pare încă discutabil, ceea ce conferă astatinului un caracter net metalic.

Efectele fiziologice se reduc la faptul că se concentrează în glanda tiroidă.

Determinare. Se depune după oxidare dintr-o soluţie de acid percloric pe o lamelă de argint. Pentru dozare se foloseşte o tehnică radioactivă caracteristică emiţătorilor α : camere de ionizare, contori H. Geiger — W. Müller etc.

3

GRUPA A VI-A PRINCIPALĂ

Din grupa a VI-a principală a sistemului periodic fac parte elementele : oxigen, sulf, selen, telur și poloniu. Aceste elemente poartă numele de calcogene. Proprietățile fizice (tabelul 38) variază regulat o dată cu creșterea masei atomice. Astfel, densitatea, punctele de topire, punctele de fierbere cresc pe măsură ce crește numărul de ordine.

Tabelul 38. **Proprietățile fizice ale elementelor grupei a VI-a**

Elementul	Simbolul	Z	Masa atomică	Densitatea	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Electronegativitatea	Coeficientul de polarizare $\alpha \cdot 10^{-24}$ cm^3 a ionilor X^{2-}	Valența
Oxigen	O	8	15,99931	1,27(la p.t)	−218,9	−183,0	3,5	2,74	II
Sulf	S	16	32,064	2,06 (Sα)	119,2	444,6	2,5	0,94	II, IV VI
Selen	Se	34	78,96	4,82 (hex)	220,2	688	2,4	11,4	II, IV, VI
Telur	Te	52	127,00	6,25 (hex)	452,0	1390	2,1	16,1	II, IV, VI
Poloniu	Po	84	[210]	—	282	—	—	—	II, IV, VI

Electronegativitatea acestor elemente scade analog de la oxigen la poloniu. Oxigenul și sulful apar ca nemetale. Selenul formează modificații instabile nemetalice și una mai stabilă metalică. Telurul există sub formă obișnuită ca metal. Acest fapt este pus în evidență de existența tetraclorurii de telur și tetrabromurii de telur, ale căror puncte de fierbere și de topire sînt relativ ridicate și posedă proprietăți saline. Ele conțin ioni Te^{4+}. Nu se formează ioni Te^{6+} din cauza inerției electronilor *s*. Alte exemple sînt : sulfatul de telur (IV) $Te(SO_4)_2$ și azotatul de telur (IV) $Te(NO_3)_4$. Poloniul se comportă net ca metal. În ansamblu însă, caracterul chimic al grupei a VI-a principală este pronunțat nemetalic.

La temperatura obișnuită oxigenul este un gaz incolor, sulful este un solid galben, selenul un solid roșu sau cenușiu ca oțelul, iar telurul este un solid cu aspect metalic de culoare albă-albastră.

Ca toate elementele prime ale grupelor, oxigenul prezintă caractere speciale. El are un rol special prin mulţimea combinaţiilor minerale şi organice pe care le formează, prin diversele tipuri de legături la care participă, de la legături pur ionice la legături covalente, prin proprietăţile sale paramagnetice datorită moleculei biradical O_2. Oxigenul singur se abate de la regula conform căreia numărul grupei corespunde valenţei maxime. Oxigenul are un rol considerabil în determinarea structurii unui număr mare de compuşi care sînt construiţi dintr-o reţea de atomi de oxigen în care intră atomii electropozitivi.

De la oxigen la telur creşte raza atomică. Sarcina nucleară este din ce în ce mai mult ecranată de intervenţia unor pături electronice complete.

Tabelul 39. **Configuraţia electronică a elementelor grupei a VI-a principale**

Elementul	*K*	*L*		*M*			*N*				*O*					*P*	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p
Oxigen	2	2	4														
Sulf	2	2	6	2	4												
Selen	2	2	6	2	6	10	2	4									
Telur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4					
Poloniu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	—	2	4

Toate elementele grupei a VI-a principale se caracterizează în stare fundamentală, printr-o configuraţie electronică exterioară de tipul : ns^2np^4 (tabelul 39). Participarea orbitalilor liberi din straturile n la formarea de legături, imprimă diferenţe mari în ceea ce priveşte comportarea chimică a elementelor mai grele decît oxigenul. Spre deosebire de aceste elemente grele, oxigenul nu posedă orbitali liberi în stratul de valenţă. După cum rezultă din tensiunile de ionizare mari, cei şase electroni din stratul de valenţă al oxigenului sînt strîns legaţi de nucleu. Pentru acest motiv, în toate combinaţiile heteropolare, oxigenul reprezintă componentul negativ. El este totdeauna divalent. Mai mult chiar, în combinaţiile homeopolare, oxigenul este aproape întotdeauna divalent.

Există unele combinaţii covalente organice, monomoleculare, care atît în soluţie cît şi în stare cristalină sînt colorate intens în violet. În aceste combinaţii oxigenul este monovalent (R. S c h u l l — 1931). Folosirea unor orbitali din stratul *M* nu are loc în cazul oxigenului, deoarece energia acestora este mult mai mare, sarcina nucleară fiind insuficientă pentru a reţine electroni şi din acest strat.

Coeficienţii de polarizare a ionilor X^{2-} cresc de la oxigen la telur. Cu cît coeficientul de polarizare este mai mare, cu atît deformabilitatea particulei este mai mare. Înseamnă că sulful prezintă o tendinţă mai pronunţată de a forma legături covalente decît oxigenul. Aceasta se reflectă, printre altele, în faptul că sulful formează mai uşor legături cu el însuşi

decît oxigenul, iar pe de altă parte, legăturile multiple S—S din polisulfuri, politionați și din sulful plastic se rup foarte ușor în comparație cu lanțurile infinite din selenul și telurul elementar.

Regula octetului nu se aplică cu rigurozitate decît în cazul oxigenului. Avînd în vedere configurația electronică a ultimului strat, elementele grupei a VI-a principale pot capta doi electroni pentru a-și completa octetul. Rezultă în acest fel ioni divalenți negativi. Completarea octetului se poate realiza și prin punerea în comun a doi electroni cu un alt atom, formîndu-se două legături covalente normale. Legăturile simple covalente formate cu radicali sau atomi monovalenți sînt unghiulare. Stereochimia acestor compuși derivă din principiul dirijării valențelor (tabelul 40). Această structură imprimă compușilor respectivi un moment de dipol.

Tabelul 40. **Stereochimia unor compuși H_2X**

Substanța	Distanța interatomică Å	α
H_2O	0,955	104°30′
H_2S	1,334	92°20′

Cu creșterea volumului atomic, tensiunile de polarizare și potențialele de ionizare scad și o dată cu ele scade căldura de formare a hidrurilor gazoase. Pentru apă aceasta este —68,3 kcal, pentru hidrogenul sulfurat —4,8 kcal, pentru H_2Se 18,5 kcal și pentru H_2Te 34, 2 kcal.

Seria derivaților halogenați dicovalenți ai acestor elemente este foarte incompletă (OF_2, OCl_2, OBr_2, SCl_2, $TeBr_2$, TeI_2). Se constată că distanțele internucleare în acești compuși concordă cu cele prevăzute pentru o legătură simplă. Abaterea de la ortogonalitate a legăturilor prin orbitali *p* din compușii MX_2 se explică în primul rînd prin repulsia între halogeni.

Proprietățile fizice ale compușilor covalenți normali ai acestor elemente variază regulat pe măsura creșterii masei atomice. În cazul apei se formează legături de hidrogen între moleculele de apă care perturbă regularitatea despre care a fost vorba mai sus. Proprietățile fizice ale apei, ale alcoolilor, sînt anormale în raport cu ale omologilor lor din grupă.

În condiții normale, toate hidrurile de tipul H_2M sînt gazoase cu excepția apei care este lichidă. Volatilitatea acestor compuși crește puternic de la apă la hidrogen sulfurat și apoi scade. Această deosebire se datorește asociației puternice a apei în stare lichidă. Punctele de fierbere, punctele de topire, căldura de vaporizare, căldura de topire și alte proprietăți variază regulat în seria H_2S, H_2Se, H_2Te. Apa prezintă proprietăți anormale. Este necesară o energie suplimentară pentru a rupe moleculele de apă din asociațiile lor prin legături de hidrogen. La căldura obișnuită de vaporizare a moleculelor de apă se adaugă cea necesară ruperii legăturilor de hidrogen și rezultă o căldură de vaporizare mai mare decît în mod normal.

După cum rezultă din valorile căldurilor de formare, stabilitatea combinațiilor hidrogenate scade de la apă la hidrogenul telurat. Apa nu se

disociază decît la temperaturi înalte, pe cînd hidrogenul telurat se descompune spontan la temperatura obișnuită. Toate aceste combinații se disociază electrolitic. Gradul de disociere crește de la apă la hidrogenul telurat. Creșterea caracterului acid în acest sens se explică prin faptul că raza ionică crește de la oxigen la telur și forța de atracție exercitată asupra hidrogenului scade.

Tabelul 41. **Constantele de ionizare ale primului proton**

Combinația	K_{a_1}
H_2O	$1,1 \cdot 10^{-16}$
H_2S	$8,0 \cdot 10^{-8}$
H_2Se	$1,9 \cdot 10^{-4}$
H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Hidrurile elementelor din grupa a VI-a principală fiind combinații mai covalente decît cele din grupa a VII-a principală nu pun în libertate, în soluție, protoni, sînt acizi mai slabi, așa cum rezultă din constantele de ionizare ale primului proton (tabelul 41). Creșterea acidității se explică și prin creșterea sarcinii nucleare în grupă, sarcină care respinge protonul din ce în ce mai puternic.

Covalențe normale se formează și prin concatenarea (legarea între ei a atomilor de același fel) aceluiași fel de atomi. Deosebită stabilitate prezintă peroxizii caracterizați prin grupa —O—O—, disulfurile, diselenurile și ditelururile. S-au preparat o serie de compuși organici de tipul R—M—M—R și R—M—M—M—R (J. Donohue și V. Schomacher — 1948). În cazul sulfului, procesul de concatenare este mai pronunțat. Toți acești compuși au o structură liniară.

Oxigenul, sulful și chiar selenul prezintă o puternică tendință de a participa la formarea unor heterocicli organici sau chiar homocicli (S_6, Se_6, S_8, Se_8 etc) (M. Goehring — 1941—1959). Este suficient să se amintească în acest sens siliconii, ciclosiloxanii, boroxolii, acizii metafosforici etc. (S. N. Bauer și J. Y. Beach — 1941). Se cunosc cicluri puțin obișnuite ca cicloheptatioimida S_7NH (M. Arnold — 1938), ciclotetratioimida $S_4N_4H_4$ și o serie de derivați ai lor.

Pentru elementele mai grele, regula octetului nu mai este respectată în multe combinații. Volumul mai mare permite aranjarea în jurul calcogenului a unui număr mai mare de atomi. Cele două dublete ale stratului de valență pot interveni în formarea legăturilor, conferind acestor elemente posibilitatea de a funcționa cu valența patru și șase.

Folosirea dubletului *p* și *s* din stratul de valență la formarea legăturilor are loc în urma unei activări. Regula octetului poate fi depășită și pentru faptul că atomii respectivi posedă orbitali liberi în stratul de valență.

Existența unei serii incomplete a unor compuși cu halogenii este deteminată de motive volumetrice. Cu fluorul se formează sulfuri de tipul SF_4 și SF_6, pe cînd în cazul clorului, din cauza volumului său mai mare, se formează numai tetraclorura. Abia la selen și telur se pot asocia patru atomi de brom, pe cînd în cazul iodului pare să existe doar tetraiodura de telur. Valențele superioare se manifestă mai ales la elementele

electropozitive, de aceea compușii de mai sus prezintă caracter polar cu atît mai pronunțat cu cît calcogenul este mai greu (W. Biltz și J. Voigt — 1924).

După formarea a două legături covalente normale, elementele acestei grupe pot funcționa ca donori de electroni pentru a forma alte două legături covalente coordinative, punînd în comun cu elemente acceptoare dubletul *p* și *s*. O legătură coordinativă se formează în primul rînd cu atomii din aceeași grupă. Se formează astfel combinații de tipul $>M \rightarrow O$.

Legătura coordinativă apărută în acest fel duce la completarea octetului și la contracția distanței ca pentru o legătură dublă $>M = O$. Astfel, în clorura de tionil, distanța experimentală este 1,45 Å (D. P. Stevenson și R. A. Cooley — 1940), pe cînd distanța S = O este 1,49 Å și S — O este 1,70 Å. Are loc deci o suprapunere puternică a norilor de electron. O astfel de legătură coordinativă apare în oxizii organici $R_2M \rightarrow O$ (sulfoxizi, selenoxizi și teluroxizi) sau în $R_2M{\nearrow O \atop \searrow O}$ (sulfone, selenone și telurone). Aceste combinații pot fi considerate că provin de la acizi prin înlocuirea parțială sau totală a grupelor OH. Astfel de la acidul sulfuros se cunosc : SOF_2, $SOCl_2$, $SOBr_2$; de la acidul sulfuric se cunosc compuși de tipul : $SO_2(OH)F$, SO_2F_2, SO_2FCl etc. ; de la acidul peroxidisulfuric se cunoaște $S_2O_6F_2$; de la acizii di și trisulfuric se cunosc combinațiile $S_2O_5F_2$, $S_3O_8F_2$ etc. (U. Wannagat și G. Mennicken — 1955). În cazul selenului și telurului, acești compuși sînt mai puțin cunoscuți.

Cei mai interesanți compuși în care apar legături covalente normale și coordinative sînt oxizii de tipul MO_2 și MO_3 tipici pentru această grupă cărora le corespund acizii oxigenați H_2MO_3 și H_2MO_4. Formarea legăturilor coordinative are loc și în ionii complecși oxigenați.

Întrucît elementele acestei grupe posedă 8—2 electroni exteriori, ele vor cîștiga doi electroni pentru a-și completa octetul. O dată octetul completat, elementul va putea rămîne ca anion M^{2-} sau va putea coordina un număr *n* de atomi de oxigen, *n* neputînd depăși cifra patru pentru a forma o gamă de anioni $[MO_n]^{2-}$. În acest caz, elementele grupei a VI-a principale au rolul de acceptori. Această proprietate se întîlnește mai ales la oxigen și sulf. În cazul sulfului cu cea mai bogată serie nu se cunoaște termenul cu $n = 1$, în schimb se cunoaște :

H_2SO_2	H_2SO_3	H_2SO_4
Acidul sulfoxilic	Acidul sulfuros	Acidul sulfuric

Tăria acizilor oxigenați scade pe măsură ce crește masa atomică a elementelor calcogene, deoarece în acest sens scad proprietățile nemetalice.

Oxigenul poate fi înlocuit prin sulf (H_2SSO_3 — acid tiosulfuric), selen (H_2SSeO_3 — acid selenosulfuric). Prin condensare se pot forma

izopoliacizi ($H_2S_2O_7$ sau $H_2[O_3S-O-SO_3]$ acid pirosulfuric etc.) și heteropoliacizi.

Atît în exemplele de mai sus, cît și în altele se manifestă tendința sulfului de a fi tetracoordinat. În cazul selenului și telurului seria oxiacizilor este mai săracă. În cazul sulfului nu se pot coordina șase grupe OH în jurul său din considerații volumetrice, motiv pentru care un acid ortosulfuric $S(OH)_6$ nu există. Un acid de tipul A $(OH)_6$ poate exista în cazul telurului. Acidul ortoteluric $Te(OH)_6$ de la care se cunosc săruri $M_6^ITeO_6$ și esteri $Te(OR)_6$, arată că în grupă numărul de coordinație crește pînă la șase. Același număr de coordinație există în complecșii halogenați ai telurului $M^{II}[TeX_6]\cdot nH_2O$, care sînt izomorfi, cu sărurile asemănătoare staniului, plumbului, platinei și siliciului. Din cele de mai sus, se ajunge la concluzia că numărul de coordinație crește cu numărul atomic. Oxigenul are numărul de coordinație maxim trei și cel mai frecvent doi. Regula lui W. Pauli admite valoarea patru găsită la sulf și selen.

Analog carbonului care formează ioni carboniu, azotului care formează ioni amoniu, fosforului care formează ioni fosfoniu și în această grupă se formează ioni „oniu" : oxoniu, sulfoniu, selenoniu și teluroniu. Formula lor generală este $[R_3M]^+$. În cazul oxigenului se cunoaște ionul simplu $[H_3O]^+$ și substituit. Acești derivați sînt mai puțin stabili decît ionii fosfoniu. amoniu, înrucît atomul central este aici tricoordinat.

Energiile de ionizare ale atomilor izolați date în tabelul 42 arată că transformarea în ioni pozitivi este din ce în ce mai dificilă, pe măsura apropierii de oxigen.

Elementele grupei a VI-a principale pot capta doi electroni pentru a forma ioni divalenți negativi. Combinațiile în care intervin acești ioni sînt heteropolare. Ele se formează cu elementele cele mai electropozitive. Spre deosebire de anionii monovalenți negativi ai elementelor din grupa a VII-a principală care există în soluție, ionii divalenți din grupa a VI-a principală se găsesc mai ales în stare solidă, deoarece în soluție reacționează cu ionii apei :

Tabelul 42. **Energii de ionizare**

Procesul	kcal	eV
$O \rightarrow O^+ + e$	312	13,2
$O^+ \rightarrow O^{2+} + e$	806	27,5
$S^\circ \rightarrow S^+ + e$	238	10,3
$Se^\circ \rightarrow Se^+ + e$	224	9,7
$Te^\circ \rightarrow Te^+ + e$	206	8,9

$$O^{2-} + H^+ = HO^-$$

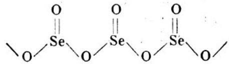
Combinațiile care conțin acești ioni se numesc oxizi, sulfuri, selenuri și telururi sau hidroxizi, sulfuri acide, selenuri acide.

Potențialele de oxidoreducere $M^{2-} = M + 2e^-$ cresc de la oxigen la telur, ceea ce arată că telurul este cel mai „nobil" dintre aceste nemetale. Conform teoriei acizilor și bazelor, ionul O^{2-} este o bază foarte puternică, iar S^{2-} o bază puternică. Sărurile care conțin ionii Se^{2-} și Te^{2-} formează cu ionii apei H_2Se și H_2Te.

Stabilitatea ionilor M^{2-} scade de la oxigen la telur. Este cunoscut faptul că în soluţie echilibrul :

$$S^{2-} + 2H^{+} \rightleftarrows H_2S$$

este puternic deplasat spre dreapta. Electronegativitatea puternică a oxigenului favorizează captarea electronilor necesari formării ionului O^{2-} de la un element electropozitiv. Formarea unei reţele cristaline de ioni antagonişti este determinată de faptul că oxigenul avînd un volum mult mai mare formează o reţea compactă, în golurile căreia se pot încadra numai cationi metalici de anumite dimensiuni. Cînd aceste condiţii nu sînt îndeplinite apare posibilitatea formării oxizilor covalenţi cu legături orientate, cu o mare polarizare a norilor de electroni. Oxizii respectivi sînt mai denşi, mai duri, cu solubilitate şi volatilitate scăzute în raport cu cei ionici. Unii dintre aceşti oxizi covalenţi se apropie prin proprietăţile lor de metale; sînt opaci, au culori vii şi semiconductibilitate caracteristică. Oxizii nemetalelor formează reţele cristaline de tip molecular. Este interesant de remarcat secvenţa : dioxidul de sulf formează o reţea moleculară, dioxidul de selen există în formă moleculară în stare de vapori, pe cînd în stare solidă formează lanţuri infinite :



Dioxidul de telur care este diomorf formează cristale ionice.

Stereochimia unor compuşi ai elementelor din această grupă este dată de tabelul 43. Sulful fiind mai polarizabil, legăturile sale cu alte

Tabelul 43. **Stereochimia unor compuşi ai calcogenilor**

Hibridizarea	Perechi σ	Starea de oxidare	Stereochimia	Exemple
sp^2	2	4	Formă de V	SO_2
	3	6	Triunghiulară	SO_3
	2	2	Formă de V	$SCl_2(S_8)$
sp^3	3	4	Piramidă trigonală	$SOCl_2$, $SeOF_2$
	4	6	Tetraedrică	SO_2Cl_2 $(SeO_4)^{2-}$
$sp^3d_z^2$	4	4	Tetraedrii deformaţi	$TeCl_4$
$sp^3d\gamma^2$	5	4	Piramidă pentagonală	$(MeTeI_4)^-$
	6	6	Octaedru	SF_6, SeF_6, $Te(OH)_6$ S_2F_{10}
$sp^3d\gamma^2d\varepsilon^2$	6	6	Octaedru deformat	$TeNMe_2Ph_2Cl_4$

elemente au un caracter mai covalent decît cele cu oxigenul. Analogia structurală dintre oxizii şi sulfurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase nu se mai păstrează în cadrul altor grupe. Sulfurile sînt în general mai puţin solubile în apă decît oxizii, ceea ce explică intervenţia unui caracter

mai covalent. O serie de sulfuri sînt nestoechiometrice. Ele sînt conductibile ionic sau electronic.

Prin formarea unei covalențe între doi atomi de același fel ai grupei a VI-a principale nu se completează octetul. Edificiul respectiv mai poate cîștiga doi electroni. Rezultă ioni peroxid de tip M_2^{2-}. Se cunosc de exemplu săruri ale metalelor alcaline cu ioni peroxizi: A_2O_2, A_2S_2, A_2Se_2, A_2Te_2. În ionii superoxid O_2^- are loc formarea unei legături de trei electroni.

Elementele acestei grupe prezintă proprietatea remarcabilă de a se găsi în mai multe forme alotrope. În seria oxigen, sulf, selen, telur, aceste forme sînt din ce în ce mai numeroase de la extremități spre centru. Chiar poloniul a fost descoperit în două forme cristaline: cubic și romboedric.

Molecula de oxigen O_2 posedă caracteristici excepționale. Este în primul rînd paramagnetică. Adică este vorba de un diradical cu doi electroni neîmperecheați. La o temperatură joasă G. N. Lewis consideră că există molecule asociate O_4.

Ozonul O_3 este cea mai importantă formă alotropă sau polimeră a oxigenului.

Spre deosebire de oxigen, ale cărui molecule în stare gazoasă sînt totdeauna diatomice chiar la temperaturi joase, moleculele celorlalte elemente din această grupă sînt diatomice numai la temperaturi destul de înalte. Lucrul mecanic necesar disocierii termice scade pe măsură ce crește numărul de ordine (tabelul 44). Moleculele de O_2 sînt disociate 6%

Tabelul 44 **Energia de disociere** *E*

Molecula	O_2	S_2	Se_2	Te_2
E, kcal/mol	116,4	101,7	~84	~44

la 2727°C și 61% la 3727°C, pe cînd cele de S_2 la aceleași temperaturi sînt disociate în proporție de 13% și 78%. Disocierea moleculelor Se_2 și Te_2 la aceste temperaturi este și mai puternică. Molecule S_2 nu există decît în jurul temperaturii de 900°C, cum rezultă din determinările de densitate de vapori. Această moleculă are aceeași structură ca și molecula O_2 (E. Olsson — 1936). Între 200 și 900°C vaporii de sulf sînt paramagnetici. La temperatură joasă moleculele devin S_8.

Formele polimere ale elementelor grupei a VI-a principale determină formarea anumitor combinații. Se cunosc în acest caz peroxizi, disulfuri, diselenuri, diteluruir. Combinațiile în lanț deschis ale sulfului se numesc sulfani. În stare pură, impură sau sub formă de săruri se cunosc combinațiile de formulă H_2S_n, unde $n = 1-8$. Se cunosc de asemenea dicloro și dibromosulfani $X-S_2-X$ și $X-S_3-X$ (F. Feher și G. Rempe — 1955, F. Feher și H. Weber — 1957). Un aspect particular pe care îl prezintă sulful constă în posibilitatea de a forma acizi politionici de formulă generală $H_2S_nO_6$, unde $n > 3$.

Din cele de mai sus rezultă clar că oxigenul pe de o parte și telurul pe de altă parte se disting net de cuplul sulf-selen. În special oxigenul are un caracter excepțional nu numai pentru faptul că se găsește la temperatura obișnuită în stare gazoasă, pentru limitarea numărului său de coordinație, pentru neutralitatea apei care se opune caracterului acid al hidrogenului sulfurat, seleniat și telurat, pentru faptul că formează legături de hidrogen, ci și pentru faptul că el este dotat cu o reactivitate foarte ridicată și reacțiile de combinare ale elementelor cu oxigenul, oxidarea lor, sînt reacții de mare interes practic și teoretic.

OXIGENUL

Simbol : **O** ; $Z = 8$; Masă atomică = 15,9994

În antichitate, aerul era considerat fără greutate. Galileo Galilei (1640) a arătat contrariul. Faptul că aerul nu este un element a fost necunoscut multă vreme.

Oxigenul a fost obținut de J. Priestley în anul 1771 prin calcinarea salpetrului, iar în anul 1774 prin calcinarea oxidului roșu de mercur numindu-l aer deflogisticat. W. C. Scheele l-a preparat (1771—1772) prin descompunerea oxidului roșu de mercur, prin calcinarea salpetrului sau prin acțiunea acidului sulfuric asupra dioxidului de mangan, însă și-a publicat rezultatele abia în anul 1777. Fiind adepți și apărători ai teoriei flogisticului, C. W. Scheele și I. Priestley nu au putut trage concluziile care se impuneau din experiențele lor.

Prin celebrele sale exepriențe, A. L. Lavoisier (1776) trage concluzia că oxigenul este unul dintre principiile aerului care se fixează pe mercur formînd oxidul de mercur. Acesta supus calcinării îl pune în libertate. Experiențele lui A. L. Lavoisier pot fi rezumate prin reacțiile :

$$4N_2 + O_2 + 2Hg \rightleftarrows 2HgO + 4N_2$$

$$2HgO \rightleftarrows 2Hg + O_2$$

Observînd că oxigenul intră în compoziția unui număr mare de acizi, a tras concluzia că prezența sa este necesară pentru a determina funcția acidă și l-a numit oxigen (1781) (*oxis* = acid, *genaio* = a forma). Oxigenul molecular se poate numi mai precis dioxigen.

Stare naturală. Se admite astăzi că elementele s-au format din fluxuri de neutroni, care întîlnind protoni și electroni prin capturi succesive au format elementele chimice. Acestea s-au unit prin gravitație și au format planetele sistemului solar (M. Dole — 1949). La început în stare topită, apoi răcindu-se, pămîntul a prins o crustă, a expulzat la suprafață azot și dioxid de carbon (K. K. Rankama — 1955). Din aceste gaze provine oxigenul atmosferic. Prin fotosinteză oxigenul a început să fie eliberat din apă. Oxigenul ar proveni din disocierea termică a apei (G.

T a m m a n n — 1924) sau prin acțiunea razelor cosmice și solare asupra dioxidului de carbon și apei (**J. H. J. P o o l e — 1941**).

Oxigenul este cel mai abundent element de pe pămînt. În scoarța terestră, oceane și atmosferă se găsește în proporție de 46,6%. Este un constituent esențial al aerului și al apei. Aerul atmosferic uscat conține 23,2% greut. sau 20,9% vol. oxigen. Cantitatea sa scade cu înălțimea (J. H. J e a n s — 1916). Apa conține circa 88,8% oxigen.

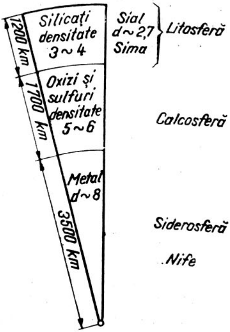


Fig. 65

Oxigenul este absorbit din atmosferă de animale în timpul respirației și este eliminat de plante în timpul asimilării dioxidului de carbon sub acțiunea luminii solare. Unele plante ca *Bacterium photometricum* produc oxigen fără acțiunea luminii. Din masa atmosferei terestre de ordinul a $500 \cdot 10^{13}$ t, circa $380 \cdot 10^{13}$ t este azot și $120 \cdot 10^{13}$ t oxigen. După L. W. C l a r k e scoarța terestră conține oxigen în cantitate de circa 50% greut. Aceste date se referă numai la stratul sialic (fig. 65). În interior compoziția variază.

Obținere. 1. Oxigenul poate fi obținut în laborator prin descompunerea termică a unor oxizi :

$$Ag_2O = 2Ag + 1/2O_2 \ (182°C);$$
$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2 \ (500°C)$$
$$2HgO = 2Hg + O_2 \ (480°C);$$
$$3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \ (1470°C)$$
$$2PbO_2 = 2PbO + O_2 \ (344-590°C);$$
$$Fe_3O_4 = 3Fe + 2O_2 \ (3025°C)$$
$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2;$$
$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

2. Prin descompunere termică se mai poate obține în laborator din clorat de potasiu, peroxisulfați, perclorați, permanganați și peroxicarbonați. Reacția de descompunere termică a cloratului de potasiu poate fi catalizată de diferiți oxizi metalici. Cu dioxidul de mangan, oxidul de fier (III), oxidul de cupru (II) reacția are loc la 205°C cu negru de platină la 270°C, cu oxidul de plumb la 285°C. Hipocloriții și hipobromiții se descompun termic cu eliberare de oxigen :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \ ; \ (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + SO_3 + O_2$$
$$KClO_2 = KCl + O_2 \qquad 2K_2C_2O_6 = 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$$
$$KClO_4 = KCl + 2O_2 \qquad 2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$2CaOCl_2 = 2CaCl_2 + O_2$$

Acidul azotic gazos se poate descompune spre a da oxigen (H. S. Johnston — 1955):

$$2HNO_3 \xrightarrow[25\ kcal/mol]{400°C} 2NO_2 + 1/2O_2 + H_2O$$

3. Pe cale umedă, la rece, oxigenul se poate obţine pe mai multe căi. Astfel, apa de Javel poate fi descompusă catalitic în clorură de potasiu şi oxigen de sărurile de Co, Ni, Mn, Fe şi Cu:

$$KClO = KCl + 1/2O_2$$

Peroxizii alcalini sînt descompuşi de apă. Sărurile metalice ca sulfatul de cupru (II) sau de nichel (II) accelerează descompunerea. Un astfel de amestec (oxilită) constă din Na_2O_2, K_2O_2 şi $CuSO_4$. Alt amestec constă din peroxid de sodiu şi clorură de var. Oxilita serveşte la încărcarea aparatelor respiratoare utilizate în submarine (G. F. Jaubert — 1902):

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2 \qquad H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2$$

$$CaOCl_2 + Na_2O_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2NaCl + O_2$$

Permanganatul de potasiu acţionează la rece asupra unei soluţii acide de apă oxigenată producînd oxigen. Apa oxigenată este descompusă catalitic de o serie de alte substanţe ca: PbO_2, $CaOCl_2$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$ etc.:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

4. Pe cale umedă, la cald, există un mare număr de reacţii care produc oxigen în laborator. Astfel, dioxidul de mangan este descompus de acidul sulfuric concentrat la circa 100°C. Acidul sulfuric concentrat mai acţionează la cald şi asupra trioxidului de crom, a dicromatului de potasiu (A. Vogel — 1834) şi asupra permanganatului de potasiu (W. H. Balmain — 1842):

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5/2O_2$$

În locul acidului sulfuric se poate utiliza acid azotic sau acid fosforic Apa oxigenată este descompusă în mediu alcalin de hexacianoferatul (III) de potasiu cu degajare de oxigen:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + H_2O_2 = 2H_2O + 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2$$

Procedee industriale. Toate metodele industriale de obţinere a oxigenului se bazează pe extragerea lui din aer şi apă. Aceste procedee sînt de două feluri: chimice şi fizice.

Procedee chimice. Încălzind mercurul la 400°C, acesta trece în oxid. Oxidul se descompune la 600°C. Clorura de cupru (I) trece cu oxigenul din aer la încălzire moderată în oxiclorură (J. T. A. Mallet — 1865), care la încălzire mai puternică cedează oxigenul :

$$4CuCl + O_2 = 2Cu_2OCl_2$$

Prin încălzirea piroluzitei cu hidroxid de sodiu, în aer, se formează un manganat de sodiu, care la încălzire mai puternică cedează oxigenul (C. M. Tessie du Motay, C. R. Maréchal — 1866) :

$$MnO_2 + 2NaOH + 1/2O_2 \rightleftarrows Na_2MnO_4 + H_2O$$

Oxidul de plumb încălzit în prezența aerului și a oxidului de calciu este oxidat la dioxid $PbO_2 \cdot 2CaO$ sau plumbat de calciu Ca_2PbO_4, care apoi se disociază la încălzire mai puternică :

$$PbO_2 \cdot 2CaO \rightarrow PbO + 2CaO + 1/2O_2$$

Se poate trata plumbatul de calciu cu o soluție de carbonat de sodiu sau de potasiu, cînd precipită carbonat de calciu și dioxid de plumb, iar hidroxidul de sodiu rămîne în soluție :

$$PbO_2 \cdot 2CaO + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = 4NaOH + 2CaCO_3 + PbO_2$$

Încălzind precipitatul filtrat la 500°C, acesta degajă oxigen (G. Kassner — 1880).

Bazîndu-se pe reacția descoperită de J. B. J. D. Boussingault (1851), L. Q. și A. Brin au pus la punct o metodă de extragere a oxigenului din aer cu ajutorul oxidului de bariu. Prin încălzirea oxidului de bariu în aer la 500°C, acesta fixează oxigen, formînd peroxid de bariu. Prin încălzirea peroxidului de bariu la 750°C, la presiunea ordinară și la 450°C în vid, acesta cedează oxigen și se formează substanța inițială :

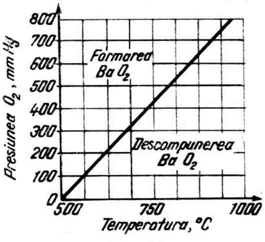


Fig. 66

$$BaO_2 \rightarrow BaO + 1/2O_2$$

Teoria acestui proces se poate înțelege foarte ușor din fig. 66. La 500°C, presiunea oxigenului la echilibru este inferioară presiunii parțiale a oxigenului din aer (1/5 atm), prin urmare, oxigenul din aer se va fixa pe oxidul de bariu, formînd peroxid de bariu. Dimpotrivă, la 750°C, presiunea de echilibru a oxigenului deasupra peroxidului de bariu este mai mare decît presiunea parțială a oxigenului din aer, astfel încît peroxidul de bariu se va disocia.

Procedee bazate pe electroliza apei. Pentru a fi făcută conductibilă, apa se alcalinizează. Deci o soluție alcalină (15—30%) care nu conține mai mult de 0,1% sulfați, azotați sau cloruri, se electrolizează în celulele cu diafragmă și electrozi de fier sau nichel. Se utilizează tensiuni de sute de volți și curenți de sute de amperi. Electroliza se conduce la cald (60—80°C).

Oxigenul trebuie purificat de hidrogen. Se trece peste cocs stropit cu apă pentru a îndepărta urmele de hidroxid antrenate. Apoi traversează un tub de argint încălzit la 700°C care conține piatră ponce paladată și care catalizează combustia hidrogenului. În acest fel se obține un gaz ce conține 99,9% oxigen. Se poate efectua și electroliza apei acidulate cu acid sulfuric.

Extragerea oxigenului din aerul lichid prin distilare fracționată. Procedeul de fabricare a oxigenului prin distilarea fracționată a aerului lichid este legat de istoria lichefierii gazelor. T. Andrews (1869) a arătat că pentru a lichefia un gaz el trebuie răcit sub temperatura critică. Temperatura critică a oxigenului este —118,75°C. Răcit puțin sub această temperatură el poate fi lichefiat aplicîndu-i-se o presiune de peste 50,2 atm (A. Pictet și L. Cailletet — 1877).

În anul 1895 W. Hampson, în Anglia și K. von Linde în Germania au realizat lichefierea industrială a aerului. Ei au folosit efectul Joule-Thomson, adică detenta fără lucru mecanic exterior al aerului în prealabil comprimat.

În anul 1900, G. Claude a imaginat detenta cu lucru mecanic exterior, pentru a provoca apoi lichefierea sub presiune.

Dispozitivele actuale (F. F. Fischer — 1945, N. K. Elukhin, M.E. Ivanov — 1956) sînt destul de complicate și de aceea se vor discuta numai principiile.

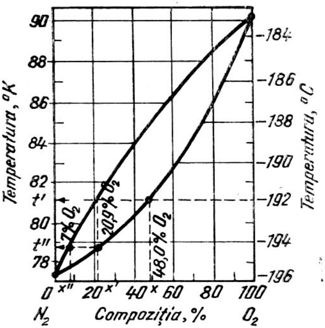


Fig. 67

Distilarea aerului lichid este destul de dificilă, deoarece punctul de fierbere al oxigenului (—182,9°C) este destul de apropiat de al azotului (—195,7°C). Distilarea fracționată constă dintr-o serie de evaporări și condensări succesive, în decursul cărora cele două componente se separă. Procesul de distilare poate fi ușor înțeles cu ajutorul diagramei din fig. 67, în care se poate citi compoziția fazelor lichidă și solidă în procesul distilării. Pentru o compoziție x a lichidului

distilat la temperatura t', compoziția vaporilor este x', care condensați și distilați furnizează vapori de compoziție x'' la temperatura t''.

În lichid se concentrează componentul cu presiune de vapori mai mică, pe cînd în fază de vapori componentul cu presiune de vapori mai

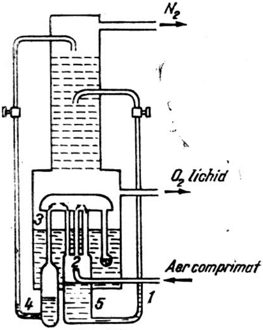


Fig. 68

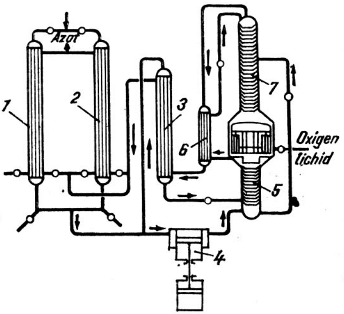


Fig. 69

mare. În acest fel, prin condensări și distilări repetate amestecul poate fi separat.

Aparatul G. Claude este destinat lichefierii și distilării fracționate a aerului. Aerul comprimat, uscat și decarbonatat (peste NaOH solid) este mai întîi răcit la $-170°C$ prin circulare într-un schimbător de căldură apoi prin detentă într-un motor de la 40 la 4 kg. Sub forma unui lichid, bogat în oxigen ajunge în conducta *1* (fig. 68). Gazul se lichefiază parțial, ploaia de lichid cade în sens invers prin fasciculul tubular *2* și *3*. Prin contactul dintre gaz și lichid, oxigenul din gaz fiind mai puțin volatil, se condensează din ce în ce mai mult, pe cînd azotul lichid se evaporă. În vasul *4* și *5* se scurge deci un lichid bogat în oxigen (circa 48% oxigen), care este turnat în coloana de distilare pe la vîrful căreia se degajă azotul. În sens invers circulă lichide din ce în ce mai bogate în oxigen, care sub formă aproape pură (98%) trec printr-un preaplin prin intermediul căruia ies din aparate.

O instalație a unei uzine se vede în fig. 69. Aerul trecut peste hidroxid de sodiu pentru decarbonatare și comprimat la 200 atm, traversează schimbătoarele de căldură *1* și *2*, care funcționează alternativ. Apoi o parte trece prin vasul de lichefiere *3*, iar alta se destinde în vasul *4*, cu travaliu exterior. Căderea de presiune este de 145 atm, și cea de temperatură de 135°C. Aerul destins în vasul *4* și răcit în vasul *3* ajunge în coloana de rectificare *5* sub presiune, în care platanele sînt inelare cu circulație centripetă. Răcito-

rul *6* împiedică orice vaporizare cînd azotul se destinde de la presiunea coloanei *5* la cea a coloanei *7*. Oxigenul lichid de puritate 99,5% este cules la baza coloanei *5*. În comerț, oxigenul se găsește în tuburi de oțel de circa 50 l, sub presiune de 150 atm.

Proprietăți fizice. Oxigenul este un gaz incolor, inodor și insipid. Oxigenul atmosferic constă din trei izotopi de mase 16, 17 și 18 (F. W. Giauque și H. L. Johnston — 1929). Abundența celor trei izotopi este 99,8, 0,04 și respectiv 0,2%. Pe lîngă aceștia mai există trei izotopi radioactivi de mase 14, 15 și 19. În tabelul 45 sînt concentrate unele date

Tabelul 45 **Caracteristici ale izotopilor oxigenului**

Izotopul	Conținutul în aer %	Preparare	Perioada s	Emisia	Masa atomică	
					Scara fizică	Scara chimică
^{14}O	0	$^{14}N(p,n)^{14}O$	76,5	β^+, γ	14,0130	
^{15}O	0	$^{14}N(d,n)^{15}O$	118		15,0078	
^{16}O	99,7587	—			16,000	15,99555
^{17}O	0,0374	—			17,004507	16,99977
^{18}O	0,2039	—	29,5	β^-, γ	18,004875	17,99980
^{19}O	0	$^{19}F(n,p)^{19}O$ $^{18}O(n,\gamma)^{19}O$			19,0087	

asupra acestor izotopi. Proporția izotopilor nu este constantă în elementul natural (M. Dole — 1935). Procentul în ^{16}O depinde într-o măsură oarecare de proveniența sa. Separarea izotopilor s-a făcut prin distilare (H. G. Thode, S. R. Smith și F. O. Walking — 1944), difuziune termică (K. Clusius, G. Dickel și E. Becker — 1943) și prin reacții de schimb (C. Boyd și W. White — 1956). Izotopul ^{18}O a fost utilizat pentru multe reacții de schimb ca și pentru studiul unor mecanisme de reacție.

Molecula de oxigen posedă doi electroni impari. Teoria orbitalilor moleculari prevede existența a doi electroni impari (M. Totani — 1957). Configurația electronică a moleculei O_2 este $(1\sigma_g^+)^2\ (1\sigma_u^+)^2\ (2\sigma_g^+)^2\ (2\sigma_u^+)^2\ (1\pi_u)^4\ (3\sigma_g^+)^2\ (1\pi_g)^2$. Molecula de oxigen este diatomică și cei doi atomi fiind legați printr-o legătură dublă cu lungimea 1,208 Å, cînd molecula este în stare fundamentală $^3\Sigma_g^-$ și 1,223 Å cînd se găsește în stare excitată $^1\Sigma_u^-$. Stările cele mai joase ale moleculei O_2 sînt date în fig. 70.

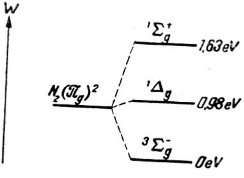


Fig. 70

Energia de disociere a moleculei este 117,96 kcal/mol. Disocierea sa în atomi nu se poate aprecia sub 2000°C. La 3000°C gradul de disociere este 0,85%.

Paramagnetismul moleculei de oxigen nu este compatibil cu structura $\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{\underset{..}{O}}$. Pentru a indica prezența a doi electroni impari L. Pauling admite că cei doi atomi sînt legați printr-o legătură covalentă și două legături de trei electroni : O ∴∴ O :. S-a propus chiar o formulă cu legătură simplă și doi electroni neîmperecheați $:\dot{\underset{..}{O}}:\dot{\underset{..}{O}}:$.

Oxigenul solid obținut prin răcire la $-218{,}1°C$ sub formă de gheață albăstruie cristalizează în trei forme α, β, γ care aparțin sistemelor romboedric centrat, romboedric și respectiv cubic cu fețe centrate. Electronegativitatea oxigenului în scara R.S. Mulliken este 2,2 (H. A. Skinner și H. O. Prithard — 1953).

Pe baza unor studii de susceptibilitate magnetică G. N. Lewis (1924), consideră că în oxigenul lichid există molecule duble $(O_2)_2$. La $-196°C$, 40% din molecule s-ar găsi sub formă de dimeri. Abateri de la legea P. Curie, variația birefringenței magnetice (P. Lainé — 1933), spectrul de absorbție au fost de asemenea interpretate în sensul existenței $(O_2)_2$ în oxigenul lichid și cel solid.

Oxigenul lichid este de culoare albastră deschis. Nu conduce curentul electric. Denistatea sa este mai mare decît a apei (1,118), de aceea se lasă la fund cînd este turnat într-un vas cu apă. Proprietățile fizice cele mai importante sînt date în tabelul 46.

Tabelul 46. **Proprietățile fizice ale oxigenului**

Proprietatea	Valoarea
Energia de disociere, kcal/mol	118
Densitatea la 0°C și 760 mm Hg, $g \cdot cm^{-3}$	$1{,}429 \cdot 10^{-3}$
Temperatura de topire, °K	54,39
Temperatura de fierbere, °K	90,16
Punctul critic la $p = 49{,}7$ atm, °K	154,4
C_p/C_v la 20°C, cal. $mol^{-1} \cdot grd^{-1}$	1,399
Constanta dielectrică	1,00053
Indicele de refracție	1,000266
Densitatea (lichid la t.f.), $g \cdot cm^{-3}$	1,11

Pe electrodul picurător de mercur, oxigenul produce două trepte de reducere (J. Heyrovsky — 1924), una cu potențial de semitreaptă $E = -0{,}05$ V, care în mediu acid reprezintă reacția de reducere a oxigenului la apă oxigenată :

$$O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O_2$$

și a doua treaptă foarte întinsă (de la $-0{,}5$ la $-1{,}3$ V), care reprezintă reacția :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O$$

Solubilitatea oxigenului în apă este mică, dar nu neglijabilă. Pe această proprietate se bazează posibilitatea unor plante și animale de a trăi

în apă. Astfel, la 21,5°C solubilitatea este $\beta \cdot 10^3 = 30,13$, unde β reprezintă volume de oxigen dizolvate într-un volum de apă. Solubilitatea oxigenului depinde de temperatură și crește cu presiunea oxigenului (A. H. Pray, C. E. Schweickert, B. H. Minnich — 1952). Coeficientul de solubilitate β este mai mare în dizolvanți organici, în special în cloroform, tetraclorură de carbon (0,245 la 18°C) și oxid de etil (0,446 la 20°C). Oxigenul se dizolvă în argint topit și este cedat parțial la solidificare cu umflarea metalului. Și alte metale topite, de exemplu, cuprul, nichelul, platina, dizolvă oxigenul.

Prin analiza oxigenului din silicați se poate determina vîrsta rocilor. Oxigenul din silicați este transformat în apă :

$$SiO_2 + 4KHF_2 \xrightarrow{230°C} K_2SiF_6 + 2KF + 2H_2O$$

Densitatea apei se compară cu cea a apei de canal (T. Tokuda — 1956).

S-a pus în evidență spectroscopic existența hidraților $O_2 \cdot H_2O$ și $O_2 \cdot 2H_2O$ (Heidt și Johnson — 1957). Formarea lor se explică prin legături de hidrogen.

Proprietăți chimice. Oxigenul posedă șase electroni în stratul de valență și funcționează cu valențe variate în diferiți compuși. Numărul său de oxidare cel mai frecvent este −2. (L. Pauling, R. E. Wood și J. H. Sturdivant — 1946). În apa oxigenată numărul de oxidare este −1, în HO_2 sau derivații săi ca KO_2 este −1/2, iar în F_2O este +2.

După fluor, oxigenul este cel mai electronegativ element. În acest fel se explică afinitatea sa mare pentru celelalte elemente și pentru corpurile compuse. Avînd în vedere prezența sa în aer se poate deduce importanța pe care o are. Proprietatea esențială a oxigenului este de a oxida substanțele cu care reacționează. Cuvîntul oxigen a amorsat cuvîntul oxidare care astăzi are un sens mai larg. În sens restrîns, oxidare înseamnă combinare cu oxigenul.

Oxigenul se combină direct sau indirect cu toate elementele. Fac excepție gazele nobile. Indirect se combină cu clorul, bromul, azotul și metalele prețioase (aurul, platina etc.) și de aceea oxizii acestor elemente se obțin pe cale indirectă.

Oxidările pot fi vii sau lente, după cum căldura degajată este inferioară sau superioară căldurii pierdute prin radiație, conductibilitate etc. Dacă oxidarea are loc într-o incintă care nu este izolată termic, arderea este lentă, nu se observă degajare de căldură.

Ruginirea fierului la aer umed, combustia lentă a fosforului, oxidarea lentă a cărbunilor, oxidarea piritei în sulfat de fier (II), oxidările din organismul animal care sînt sursa căldurii animale sînt exemple de arderi lente. Putrezirea lemnelor, oțețirea vinului, respirația ființelor vii sînt alte exemple de arderi lente.

Învelind fosforul în hîrtie de filtru pentru a împiedica degajarea căldurii sau așezînd cărbunii în pături dese fără canale de aerisire, căldura

dezvoltată în oxidarea lentă se acumulează, temperatura creşte, viteza reacţiei creşte, are loc o autoaccelerare, combustia poate deveni vie sau chiar explozivă, dacă concentraţia de oxigen creşte.

Oxidarea lentă este însoţită în general de o luminiscenţă rece. Cînd se oxidează hidrocarburile se formează aldehide, acizi, peroxizi şi oxid de carbon. Dacă se adaugă inhibitori numiţi antidetonanţi, formarea peroxizilor şi luminiscenţa se suprimă. Peroxizii provoacă explozie. Ca antidetonanţi se folosesc cantităţi mici din unele substanţe ca $Fe(CO)_5$, $Pb(C_2H_5)_4$ etc.

Combustiile pot avea loc cu flacără cînd corpul arde în stare de vapori (de exemplu, sulful) şi fără flacără în cazul invers. Fierul, cărbunii de lemn care nu conţin substanţe volatile ard fără flacără. Temperatura la care apare flacăra se numeşte temperatură de inflamabilitate. Din momentul aprinderii căldura dezvoltată la oxidare întreţine singură reacţia. Pentru fosfor sub formă de bucăţi, temperatura de aprindere este de circa 60°C, pentru sulf 250°C, pentru cărbune 350—650°C, după varietate. În oxigen, temperaturile de aprindere sînt cu circa 50°C mai joase decît în aer. Fosforul, fosfinele, hidrurile fosforului şi ale siliciului, anumiţi compuşi organo-metalici ca metil-zincul, se aprind spontan la temperatura ordinară. Metalele piroforice în pulbere se aprind la temperatura obişnuită, pe cînd în bloc reacţia începe la peste 500°C.

Temperatura de aprindere depinde de starea de diviziune la substanţele solide şi de presiune la cele gazoase. O sîrmă de oţel subţire, încălzită la roşu în flacăra unui bec de gaz şi apoi introdusă în oxigen arde producînd scîntei. O sîrmă groasă de oţel nu poate fi aprinsă astfel din cauza conductibilităţii mari care nu-i permite să atingă temperatura de aprindere. Piesele masive de fier se „taie“ încălzindu-le la temperatură foarte înaltă cu flacăra caldă a suflătorului oxiacetilenic şi apoi se suflă numai oxigen.

Evoluţia ideilor asupra arderilor a avut un rol important în istoria chimiei. Este ştiut că de la Heraclit care considera focul ca elementul primar şi pînă la A. L. Lavoisier care a dat explicaţia combustiei, o serie de alţi cercetători s-au preocupat de acest fenomen. Lucrările lui J. J. Becher (1669—1680) asupra arderii au fost continuate de discipolul său G. E. Stahl (1697) care a introdus numele de flogistic (*flogisto* = a aprinde) pe care l-a considerat „materia sau principiul focului, nu focul însuşi“. Procesul arderii era imaginat de Stahl astfel:

$$\text{Metal} = \text{Flogistic} + \text{oxid (var)} \qquad \text{Metal} + \text{Oxigen} = \text{Oxid}$$

Prin lucrările sale, A. L. Lavoisier (1772—1777) a tras o concluzie importantă: în procesul arderii o parte din aer (oxigenul) se combină cu metalul.

Valorile căldurilor de formare ale oxizilor sînt foarte mari pentru Ca, Mg, Al (tabelul 47). Acestea pot deplasa toate celelalte metale din oxizii lor (principiul aluminotermiei):

$$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr \qquad \Delta H = -107 \text{ kcal}$$

Căldura de combustie mare a fosforului și a siliciului explică rolul lor ca elemente termogene la rafinarea fontei după H. B e s s e m e r.

Combinarea oxigenului cu halogenii nu se face direct decît în condiții excepționale și oxizii acestor elemente foarte electronegative sînt puțin

Tabelul 47. **Căldurile de formare ale unor oxizi**

Oxidul	Q, kcal/mol	Oxidul	Q, kal/mol
H_2O (*g*)	58,1	Al_2O_3	392,6
H_2O (*l*)	69,0	CO (*g*)	29,2
H_2O (*s*)	70,4	CO_2 (*g*)	97,2
Li_2O (*s*)	140,0	SiO_2 (*s*)	180,0
Na_2O (*s*)	100,9	P_2O_5	365,3
K_2O (*s*)	98,2	As_2O_3	156,4
Rb_2O (*s*)	94,9	As_2O_5	219,4
Cs_2O	99,0	Sb_2O_3	166,9
AgO	7,0	Sb_2O_5	231,2
Cu_2O	43,8	HgO	21,5
CuO	37,7	SO_2 (*g*)	69,3
Au_2O_3	18,5	SO_3 (*l*)	91,9
CaO	131,5	I_2O_5	45,3
SrO	131,2	FeO	65,7
BaO	133,4	Fe_2O_3	195,6
MgO	143,4	Fe_3O_4	270,8
B_2O_3	272,6	Mn_3O_4	328,0

stabili. Celelalte elemente din grupa a VI-a principală ard în oxigen la fel ca și fosforul și carbonul. Sinteza dioxidului de azot nu se realizează decît la temperatura arcului electric, iar a apei deși este exotermă nu se formează decît la roșu, deoarece la temperatura ambiantă viteza de reacție este mică.

Metalele ard în oxigen la o temperatură cu atît mai joasă cu cît metalul este mai electropozitiv. Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase ard la temperatura ambiantă, plumbul la 500°C. Cînd oxidarea se conduce la temperatură înaltă, oxidul format are tendință de disociere. Oxidul de argint Ag_2O nu se poate forma la 358°C decît sub o presiune a oxigenului egală cu cel puțin 85 atm. De asemenea, plumbul formează litarga la aer și miniu la 400°C, însă peste 550°C miniul reformează litarga deoarece tensiunea de disociere devine superioară presiunii parțiale a oxigenului din aer. Oxidul roșu de mercur nu se formează sub 350°C și se disociază complet între 450 și 500°C. În multe cazuri se formează de preferință peroxizi.

Oxidarea metalelor a fost studiată din punctul de vedere al vitezei de reacție (N. B. P i l l i n g și R. E. B e d w o r t h — 1923). Aceasta poate avea loc în regim liniar ($x = kt$) pentru metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, magneziu și beriliu sau în regim parabolic ($x = \sqrt{2k' Dt}$, D fiind constanta de difuziune). Studii mai recente au descoperit un regim logaritmic ($x = a \lg (1 + bt)$ și un regim cubic ($x^3 = kt$). Există cazuri

în care viteza de oxidare a metalului depinde de timp și este descrisă de formule diferite la timpi diferiți (J. B é n a r d — 1949).

Oxigenul reacționează la diferite temperaturi cu un mare număr de compuși anorganici. Astfel, datorită afinității sale față de hidrogen, oxigenul reacționează ușor cu hidracizii. Cu acidul clorhidric reacția decurge la cald în fază gazoasă :

$$2HCl + 1/2O_2 \rightleftarrows H_2O + Cl_2$$

În cazul acizilor bromhidric și iodhidric în soluție, reacția are loc lent :

$$2HBr + 1/2O_2 = H_2O + Br_2$$

$$2HI + 1/2O_2 = H_2O + I_2$$

La fel este oxidat hidrogenul sulfurat. Amoniacul este oxidat la cald în prezența platinei la oxid de azot :

$$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$$

Oxizii intermediari fixează oxigen trecînd într-o formă superioară. Astfel, oxidul de azot se transformă în dioxid de azot, oxidul de carbon arde în oxigen formînd dioxid de carbon, în timp ce dioxidul de sulf se transformă în trioxid de sulf numai la cald și în prezența catalizatorilor. Oxigenul acționează la temperatură înaltă (1000°C) asupra clorurilor metalelor grele formînd oxizi și deplasînd clorul. De asemenea în procesul de prăjire a sulfurilor se formează sulfați sau oxizi :

$$2FeS_2 + 11/2O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Oxigenul oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric. Prin atacul oxigenului la un dublet al atomului de sulf se formează o legătură covalentă coordinativă polară printr-o reacție acido-bazică de tip G. N. Lewis :

$$H_2O_3S + O = H_2O_3SO$$

Mulți reducători fixează oxigenul în soluție apoasă. Astfel, de exemplu, pirogalolul $C_6H_3(OH)_3$ fixează oxigenul în mediu acid, iar în mediu alcalin oxigenul este fixat rapid de ionii : V^{2+}, Cr^{2+}, V^{3+}, Ti^{3+} și mai lent de ionii Cu^+, Hg_2^{2+}, Fe^{2+} etc.

Substanțele organice ard în oxigen. Combustia lor poate fi realizată fără flacără cu ajutorul unui catalizator de platină (lampa fără flacără pentru combustia alcoolului metilic). Prin arderea substanțelor organice se formează apă și dioxid de carbon.

Oxidarea unor substanțe organice sau minerale nu se poate face decît în prezența unor catalizatori. Principalii catalizatori de oxidare sînt : buretele și negrul de platină, buretele de paladiu, iridiu, rodiu, argint, cobaltul, nichelul, cuprul, oxidul de cupru, oxidul de mercur. Astfel, industria acidului sulfuric și azotic necesită platină drept catalizator de oxidare.

Încălzind o lamă de platină deasupra unei flăcări de hidrogen sau a unui arzător de gaz de iluminat pînă la roşu, stingînd flacăra şi introducînd-o din nou după o uşoară răcire în amestecul de gaz şi aer, lama de platină devine iarăşi roşie. Lama incandescentă aprinde gazul (J. W. Döbereiner — 1823).

Oxizii metalelor care se caracterizează printr-o multitudine de stări de oxidare ca Mn, Cr, V, Cu etc. sînt catalizatori remarcabili de oxidare. Sărurile de mangan (II), sărurile acizilor organici slabi (succinaţi, acetaţi etc.), sărurile acizilor minerali slabi ca boratul de mangan, catalizează sicativitatea, adică fixarea oxigenului de uleiul de in. Aceste săruri uşor hidrolizabile dau $MnO \cdot H_2O$ care fixează oxigenul din aer sau din apă şi se transformă în $MnO_2 \cdot H_2O$. Acesta este redus din nou la $MnO \cdot H_2O$ de către substanţa oxidabilă. În unele cazuri, oxidarea nu se efectuează decît în prezenţa urmelor de apă.

În reacţia de combinare a hidrogenului cu oxigenul se spune că hidrogenul arde în oxigen dacă acesta din urmă este în exces. Oxigenul este în acest caz un carburant, iar hidrogenul un combustibil. Dacă atmosfera ar fi formată din oxid de carbon sau metan, aceste gaze ar fi carburanţi iar oxigenul care ar arde în ele ar fi combustibil.

Cu o rezistenţă electrică se poate aprinde un curent de oxigen în interiorul unui balon umplut cu gaz de iluminat, pe cînd în exterior acesta arde în aer. Sistemele combustibil-carburant au fost numite de H. Moureau (1946) propergoli. Cele foarte exoterme se utilizează în propulsia rachetelor (apă oxigenată singură, hidrazină cu apă oxigenată sau dioxid de azot etc.).

Catalizatorii organici, enzimele sub numele de oxidaze, catalizează multe reacţii de oxidare. Există reacţii de oxidare, mai ales ale substanţelor organice, care au loc în prezenţa luminii, adică fotooxidări (Ch. Dufraisse — 1955).

H. Moureu şi Ch. Dufraisse au descoperit în anul 1921 substanţe care împiedică acţiunea oxidantă a oxigenului, adică substanţe care în cantităţi mici se comportă drept catalizatori negativi de oxidare. Astfel, hidrochinona în cantităţi foarte mici împiedică oxidarea sulfiţilor. Oxitribromura de fosfor este un antioxigen pentru aldehida benzoică şi un prooxigen energic al stirenului.

Oxigenul atomic. Prin acţiunea descărcărilor electrice obscure la presiune sub 1 mm Hg deasupra oxigenului se produce oxigen atomic. Iradierea cu lumină de lungime de undă (sub 1900 Å) din domeniul absorbţiei continue a oxigenului produsă de o lampă cu neon produce oxigen atomic. În ozonizatoare se produce sigur oxigen atomic.

Viaţa atomilor de oxigen depinde de diametrul tubului prin care trece gazul, de natura pereţilor, de prezenţa gazelor indiferente şi de presiunea oxigenului.

Dacă reacţia atomilor are loc pe o placă de platină, aceasta se topeşte datorită căldurii mari degajate. Şi alte substanţe catalizează reacţia atomi-

lor de oxigen. Oxigenul atomic este puţin activ. Astfel el reacţionează numai 0,2% cu hidrogenul spre a forma apă. Tot în cantitate mică reacţionează cu metanul, acidul cianhidric şi oxidul de carbon. Reacţionează total cu acidul bromhidric, hidrogenul sulfurat, disulfura de carbon, cloroformul şi alte substanţe organice.

Proprietăţi fiziologice. De multă vreme s-a arătat că aerul este necesar vieţii (R. Hooke — 1667). Ceva mai tîrziu s-a arătat că numai un component al aerului întreţine viaţa (J. Mayow — 1674).

Animalele aerobe cu sînge cald mor fără oxigen în cîteva minute, cele cu sînge rece nu se pot lipsi nici ele de acest gaz. Animalele consumă oxigen şi elimină dioxid de carbon şi apă prin respiraţie. Un om adult consumă circa 600 g oxigen şi expiră 825 g dioxid de carbon în 24 ore. El transformă astfel 22 t de oxigen pe secol.

Plantele verzi consumă în timpul zilei dioxid de carbon în procesul asimilaţiei şi elimină oxigen, pe cînd la întuneric consumă oxigen şi degajă dioxid de carbon.

Vieţuitoarele anaerobe (L. Pasteur — 1861) ca drojdiile şi unele bacterii pot trăi şi se pot înmulţi fără aer. Energia necesară vieţii lor rezultă din transformările chimice ale substanţelor pe care trăiesc (fermentaţii).

Animalele de uscat extrag oxigenul din aer prin trahee şi plămîni. La animalele superioare, oxigenul pătrunde în sînge formînd cu hemoglobina (colorantul sîngelui), oxihemoglobina. Această combinaţie instabilă ajunsă în vasele capilare, unde presiunea parţială a oxigenului este mică din cauza consumului, se disociază în oxigen şi hemoglobină. Oxigenul difuzează prin pereţii capilarelor în ţesuturi unde produce procese de oxidare (combustie lentă A. L. Lavoisier — 1789). Molecula de oxigen se leagă de hemoglobină prin fierul acesteia. Un gram de hemoglobină leagă 1,33 cm^3 de oxigen.

Omul adult respiră în repaus 1 m^3 aer pe oră şi reţine circa 1/5 din acest oxigen. Excesul de oxigen de 4/5 este necesar deoarece determină difuziunea prin pereţii alveolelor pulmonare. În oxigenul pur respiraţia se produce mai activ, cu turgescenţa sistemului vascular la animalele superioare. Cînd concentraţia oxigenului în atmosferă este de peste 80%, animalele superioare pot contracta o pneumonie (C. S. Mc Camy — 1957).

Oxidarea lentă în ţesuturi distruge substanţele de prisos, produce căldură şi celelalte forme de energie animală. Deci oxigenul este legat de prefacerile fiziologice din organism, pe lîngă faptul că contribuie şi la producerea travaliului muşchiular.

Oxigenul lichid trebuie manipulat cu grijă deoarece arde pielea. Robinetul buteliilor cu oxigen nu se unge cu grăsimi, deoarece în procesul de oxidare exotermă a acestora, în timpul manipulării, aceste grăsimi se pot aprinde.

În natură oxigenul suferă un ciclu, altfel nu s-ar putea explica faptul că în atmosferă cantitatea sa nu variază. Respiraţia şi putrezirea consumă

oxigen transformîndu-l în dioxid de carbon. Asimilaţia regenerează cantitatea iniţială de oxigen.

Recunoaştere şi determinare. Pentru determinarea oxigenului se utilizează clorura de crom (II) (H. W. Stone, P. Sigal — 1954), hidroxidul de mangan (II) $Mn(OH_2)$ (G. A. Perley — 1939).

Oxigenul este absorbit de pirogalol într-o biuretă K. Bunte sau aparat M. N. Orsat, dispozitive folosite în analiza de gaze (F. Hoffmann — 1922). Pirogalolul se colorează în brun-închis.

Dat fiind faptul că oxigenul este unul dintre puţinele gaze paramagnetice, s-au pus la punct metode bazate pe această proprietate (K. M. Luft — 1950). Oxigenul poate fi determinat polarografic. Oxigenul poate fi determinat conductometric, dintr-o soluţie prin care se barbotează oxid de azot :

$$4NO + O_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4NO_2^-$$

Se observă o creştere a conductibilităţii soluţiei (T. Finnegan, R. C. Tucker — 1957). O reacţie de culoare caracteristică este oxidarea la rece a oxidului de azot incolor care se colorează la brun-roşcat datorită formării dioxidului de azot.

Întrebuinţări. Principala întrebuinţare a oxigenului este producerea temperaturilor înalte pentru tăierea şi sudarea autogenă a metalelor. În acest sens se foloseşte suflătorul cu hidrogen (flacăra oxihidrică) sau cel cu acetilenă (flacăra oxiacetilenică). Acestea constau din două tuburi concentrice. Prin tubul interior se introduce gazul combustibil, iar prin cel exterior oxigenul, ambele sub o presiune reglabilă prin robinete metalice. Se întrebuinţează la topirea platinei, a cuarţului, a sticlei. Flacăra rezultată prin arderea hidrogenului în aer dă 1960°C, a monoxidului de carbon în aer 2100°C şi cea a acetilenei în aer 2350°C (P. Mahler — 1893). În ultimul timp se utilizează oxigen în industrie (85%) pentru a ridica temperatura furnalelor de produs fontă şi a le mări randamentul.

Se foloseşte pe scară mare ca oxidant la prepararea acidului azotic. Oxigenul lichid se utilizează la prepararea explozivilor, prin impregnarea cărbunelui sau a altor substanţe ca petrol, parafină, naftalină (oxyliquit). Se foloseşte în aparatele de respiraţie cu rezervă de oxigen pentru scafandri şi pompieri. Se utilizează în reanimare, respiraţie artificială şi în narcoză. Se utilizează la ventilarea submarinelor şi în analiza organică prin combustie.

TEORIA OXIDĂRII ŞI REDUCERII

A. L. Lavoisier a numit fenomenul care are loc cînd un metal se combină cu oxigenul, oxidare, iar compusul care se formează, oxid. Invers, se numeşte reacţie de reducere sau simplu reducere, scăderea conţinutului de oxigen dintr-o substanţă. În cazul compuşilor homeopolari, în chimia

organică, se numește „reducere“, fixarea hidrogenului fără o pierdere de oxigen. De asemenea o dehidrogenare este calificată ca o oxidare. Orice reacție de oxidare este însoțită de o reacție de reducere. O reacție în care are loc simultan un proces de oxidare, cuplat cu unul de reducere se numește reacție de oxido-reducere.

Valența elementelor este o noțiune care permite o extindere și o altă formulare a ideilor de mai sus. Astfel, oxidarea poate fi considerată ca o creștere a valenței pozitive sau ca o scădere a valenței negative a elementelor care se oxidează. Fenomenul invers, adică scăderea valenței pozitive sau creșterea valenței negative a elementelor care se reduc, se numește reducere. Oxidarea și reducerea nu sînt numai niște fenomene complementare ci chiar inseparabile, întrucît corpul care se reduce oxidează reducătorul său și invers, în același proces unic.

Valența elementelor fiind influențată de cîștigul sau de pierderea de electroni înseamnă că noțiunile de oxidare și reducere pot fi formulate în termeni electronici. Se numește oxidare, procesul în care un element liber sau făcînd parte dintr-un compus, pierde electroni și reducere, procesul în care un element liber sau făcînd parte dintr-un compus, cîștigă electroni.

Întrucît într-o soluție nu pot exista electroni liberi înseamnă că reducerea unei combinații cu captare de electroni are loc numai în prezența unei substanțe care cedează electroni (abstracție făcînd de oxidările și reducerile electrochimice). Fenomenele în care are loc un transfer de electroni de la un compus la altul se numesc oxido-reduceri. O asemenea definiție a oxidării și reducerii permite să se înțeleagă aceste fenomene, mai general, fără a le lega de cedarea sau acceptarea unui anumit element. Adică reacțiile de oxidare sau de reducere nu mai sînt legate de intervenția hidrogenului, prototipul reducătorilor și nici de intervenția oxigenului, prototipul oxidanților. În general, reacțiile de oxido-reducere sînt mai complexe. Calculul coeficienților în reacțiile de oxido-reducere utilizează noțiunea de stare de oxidare.

Se numește stare de oxidare, treaptă de oxidare sau valență electrochimică, sarcina pozitivă sau negativă pe care ar avea-o un atom într-o moleculă sau ion complex, dacă molecula sau ionul complex ar fi constituiți din ioni monoatomici. Într-o substanță ionică numărul de oxidare al unui ion monoatomic este egal cu sarcina sa electrică. Într-o substanță elementară numărul de oxidare al atomilor este egal cu zero. Într-un compus covalent de structură cunoscută, numărul de oxidare al fiecărui atom este sarcina care rămîne pe atom cînd fiecare dublet de electroni este atribuit complet celui mai electronegativ dintre cei doi atomi care pun în comun această pereche. Un dublet între doi atomi ai aceluiași element se împarte între ei. Numărul de oxidare al unui element dintr-un compus de structură nesigură poate fi calculat pornind de la numerele de oxidare atribuite în mod rațional celorlalte elemente ale combinației (L. P a u l i n g, Chimie générale Dunod — 1951).

Numerele de oxidare permit să se clasifice și să se stabilească coeficienții reacțiilor de oxido-reducere. Se dau în continuare o serie de combinații pentru a scoate în evidență numerele de oxidare: $H^{+}Cl^{-}$, $H_2^{+}O^{2-}$, $F_2^{-}O^{2+}$, $F^{-}Cl^{+}$, $I^{3+}Cl_3^{-}$, $S^{6+}F_6^{-}$, $P^{5+}Cl_5^{-}$, $S^{4+}O_2^{2-}$, $[N^{5+}O_3^{2-}]^{-}$, $C^{4+}Cl_4^{-}$, $I_2^{5+}O_5^{2-}$, $[Cl^{7+}O_4^{2-}]^{-}$, $[P^{5+}O_4^{2-}]^{3-}$, $[Cr_2^{6+}O_7^{2-}]^{2-}$, $[Mn^{7+}O_4^{2-}]^{-}$, $[Pb^{4+}Cl_6^{-}]^{2-}$.

În molecule neutre cu unul sau mai mulți atomi de același fel trebuie respectată regula neutralizării locale a sarcinii în fiecare moleculă. De exemplu, apa oxigenată, hidrazina, monoclorura de sulf, ionul ditionat, ionul tiosulfat se scriu: $H_2^{+}O_2^{-}$, $H_4^{-}N_2^{2+}$, $S_2^{+}Cl_2^{-}$, $[S_2^{5+}O_6^{2-}]^{2-}$, $[S_2^{2+}O_3^{2-}]^{2-}$. Din aceste exemple reiese caracterul formal al noțiunii de stare de oxidare în sensul că ionizările respective pot să nu existe în realitate.

După o oarecare rutină, calculul coeficienților în reacțiile de oxido-reducere se face mintal în mod rapid. De exemplu, în reacția de oxidare a trisulfurii de diarsen cu acid azotic concentrat scrisă global în felul următor:

$$aAs_2S_3 + bHNO_3 = cH_3AsO_4 + dH_2SO_4 + eNO_2 + fH_2O$$

se face următorul raționament sumar, care fixează datele esențiale: arsenul se oxidează de la starea de oxidare +3 la +5. Fiind vorba de doi atomi se pierd patru electroni. Sulful se oxidează de la starea de oxidare −2 la +6. Fiind vorba de trei atomi de sulf se pierd $3 \cdot 8 = 24$ electroni. Deci în total se pierd 28 electroni. Valoarea lui *b* este deci 28. În acidul azotic, azotul se reduce de la starea de oxidare +5 la +4, prin captarea unui electron. Deci valoarea lui *a* este 1. Cu aceste date se scrie reacția completă, în urma unui calcul elementar:

$$As_2O_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

Există reacții în care substanțele care se oxidează și se reduc sînt una și aceeași substanță. Astfel, de exemplu, hipocloriții, cloriții, clorații se comportă în acest fel. Clorații se transformă sub acțiunea căldurii într-un amestec de cloruri și perclorați conform reacției:

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$$

În acest caz este vorba de o reacție de autooxidoreducere, de disproporționare sau de dismutație. Coeficienții se calculează ținînd seama de faptul că clorul pentavalent se transformă în clor monovalent negativ prin acceptare de șase electroni și în același timp clorul pentavalent pozitiv trece în clor heptavalent pierzînd doi electroni. Un număr egal de electroni pierduți și cîștigați se obține luînd percloratul de șase ori și clorura de două ori sau simplificînd cu doi. Din aceasta rezultă că patru molecule de clorat trec în una de clorură și trei de perclorat.

Un alt exemplu este următorul:

$$P + KOH + H_2O = PH_3 + KH_2PO_2$$

Schema următoare : $P^{+1} \xleftarrow{-1e} P^0 \xrightarrow{+3e} P^{3-}$ arată că un atom de fosfor cîştigă trei electroni. Aceştia îi sînt furnizaţi de trei atomi de fosfor care trec în starea de oxidare +1. Deci în total patru atomi de fosfor participă la reacţia care se completează prin consideraţii elementare :

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$

Tipuri de oxidare şi de reducere. Un corp poate fi oxidat de un alt corp oxidant. O asemenea oxidare se numeşte oxidare chimică. Un oxidant nu poate fi redus decît în prezenţa unui corp reducător capabil să cedeze electroni primului. Aceasta este o reducere pe cale chimică.

În mod excepţional, electronii pot exista şi liberi. Dacă, de exemplu, într-o soluţie se găseşte o substanţă radioactivă β, atunci electronii emişi de această substanţă pot reduce corpurile din soluţie. De exemplu, apa poate fi redusă astfel :

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$

În acest caz se vorbeşte de o reducere electronică sau radioactivă. Protonii sau razele α pot oxida un corp reducător. Este vorba de o oxidare radiochimică. Razele catodice care lovesc un corp oxidat îl pot reduce. Înnegrirea sticlei în punctul de impact al razelor catodice se datoreşte reducerii siliciului de la Si (IV) la Si(O).

O substanţă oxidantă dizolvată într-o cuvă electrolitică şi în contact cu electrodul negativ donor de electroni poate fi redusă. Aceasta este o reacţie de reducere pe cale electrolitică (reducere catodică). La anod pot avea loc oxidări anodice.

Reacţiile de combustie lentă la temperatura obişnuită sînt adesea numite reacţii de autooxidare. Noţiunea a fost introdusă în anul 1858 de C. F. Schönbein. Se admite în general că oxigenul molecular se fixează pentru a da un peroxid, care apoi se descompune oxidînd o altă moleculă a corpului autooxidabil la compusul final :

$$A + O_2 = AO_2 \qquad AO_2 + A = 2AO$$

Cînd reacţia are loc în prezenţa apei se formează de obicei apă oxigenată :

$$A + O_2 = AO_2 \qquad AO_2 + H_2O = AO + H_2O_2$$

Printr-un astfel de mecanism se oxidează sulfaţii, sărurile de staniu (II) hexacianocobaltaţii (II) etc.

Cînd un corp oxidabil este oxidat în prezenţa unuia autooxidabil, oxidarea se numeşte indusă. Corpul care se oxidează se numeşte acceptor, cel autooxidabil, inductor. Activatorul este oxigenul gazos :

$$A \text{ (inductor)} + O_2 = AO_2 \text{ (peroxocompus instabil)}$$

$$AO_2 + B \text{ (acceptor)} = AO + BO \text{ (compus oxidat, normal)}$$

Acesta este, de exemplu, cazul soluţiilor de sulfit (inductor) şi arsenit (acceptor). Un alt gen de oxidare este oxidarea catalitică.

„Forța" oxidanților și reducătorilor. Pentru a aprecia cantitativ puterea unui oxidant sau reducător este necesar să se utilizeze noțiunea de potențial de oxido-reducere. Se știe că energia liberă care reprezintă forța motoare a unei reacții de tipul :

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows a'A' + b'B' + \ldots$$

este dată de o relație : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
cu :

$$Q = \frac{[A']^{a'} \cdot [B']^{b'} \ldots,}{[A]^{a} \cdot [B]^{b} \ldots.}$$

Dacă temperatura și presiunea sînt menținute constante, reacția se va produce spontan, de la stînga la dreapta, cînd energia liberă ΔG este negativă și invers cînd energia liberă ΔG este pozitivă. Cînd $\Delta G = 0$, sistemul este la echilibru și Q este egal cu K_a, constanta de echilibru relativă la activități. Construind o pilă pe baza reacției de mai sus, travaliul pe care ea îl produce este egal cu produsul dintre forța ei electromotoare E înmulțită cu cantitatea de electricitate debitată nF. Deci :

$$\Delta G = -EnF$$

Pe baza acestor relații se poate scrie :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{sau} \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\text{cu } E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_a \text{ la echilibru } (\Delta G = 0, E = 0).$$

Forța electromotoare poate fi separată în doi termeni relativ la fiecare electrod numiți potențial de electrod. Electrodul negativ care furnizează electroni circuitului exterior se găsește în compartimentul reducător, iar electrodul pozitiv care furnizează electroni constituenților pilei se găsește în compartimentul oxidant. Pentru o relație la electrod de tipul general :

$$[Ox] + ne \rightarrow [Red],$$

potențialul de electrod se scrie :

$$E_{Red-Ox} = E^\circ_{Red-Ox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Potențialele de oxido-reducere se pot determina măsurînd forța electromotoare a unei pile, măsurînd entalpia liberă sau calorimetric. În reacțiile de oxido-reducere constanta de echilibru este foarte mică ($\sim 10^{-20}$) sau foarte mare ($\sim 10^{20}$), astfel încît reacția este aproape completă, într-un

sens sau altul. Cînd K_a este foarte mare reacţia are loc spre dreapta, cînd K_a este foarte mic reacţia are loc spre stînga.

Pe baza potenţialelor de oxido-reducere se poate aprecia sensul reacţiilor. Într-un tabel cu potenţiale de oxido-reducere descrescătoare, sistemul considerat oxidează pe cele ce urmează şi este oxidat de precedentele. Spre exemplu, pentru procesele următoare se găsesc în tabele valorile respective ale potenţialelor de oxido-reducere :

$Fe(OH)_3 + e \longrightarrow Fe(OH)_2 + HO^-$ $E^\circ = -0,56$ V în mediu bazic

$I^\circ + e \longrightarrow I^-$ $E^\circ = 0,53$ V independent de pH

$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$ $E^\circ = 0,77$ V în mediu acid

Pe baza acestor valori se poate spune că iodul oxidează hidroxidul fierului divalent în mediu alcalin şi că ionii I^- reduc fierul trivalent în mediu acid. Aceste prevederi sînt verificate de experienţă. Hidroxidul fierului trivalent este o bază foarte slabă care precipită cînd pH-ul depăşeşte valoarea 2,2, ceea ce face să scadă concentraţia ionilor Fe^{3+} şi deci potenţialul normal al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} scade. Cînd pH-ul continuă să crească, la un moment dat ionii de fier divalent precipită ca hidroxid de fier trivalent. Soluţia saturată în hidroxizi ai fierului divalent şi trivalent conţine ioni Fe^{2+} şi Fe^{3+} în concentraţie constantă şi potenţialul devine din nou constant. Aceasta înseamnă că potenţialul normal al sistemului respectiv nu este constant decît pentru valori de pH sub 2,2 şi peste 9.

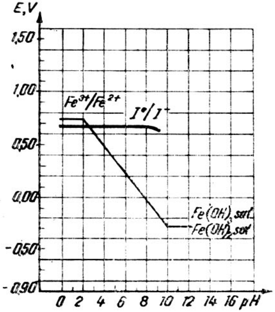


Fig. 71

Din variaţia potenţialelor de oxido-reducere ale fierului şi iodului cu pH-ul, reprezentată în fig. 71, se poate observa că la un pH inferior lui 3, ionii Fe^{3+} oxidează ionii de iod, pe cînd pentru un pH mai mic, fenomenul se petrece invers, iodul oxidează fierul divalent.

Potenţialul de oxido-reducere poate fi independent şi poate depinde de pH. Oxidarea cu ajutorul permanganatului este o reacţie în care intervine pH-ul :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Pentru această reacţie se poate scrie :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E^\circ + \frac{0,0596}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\ [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} =$$

$$= E^\circ - 0,096\ p\mathrm{H} + \frac{0,0596}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

Se observă că E'° variază cu pH-ul ($E'^\circ = E^\circ - 0,096\ p$H).

Mecanismul oxidării prin oxigen gazos. Avînd în vedere că oxidările rapide (combustiile) cu oxigenul din aer furnizează majoritatea energiei necesare satisfacerii trebuințelor omului și că oxidările lente din organismul ființelor vii le asigură existența, rezultă că oxidarea cu oxigen gazos este de importanță capitală.

Cercetîndu-se mecanismul acestor procese s-a observat că primul stadiu constă în formarea unui peroxid. Astfel, în cazul combustiei hidrogenului în flacăra arzătorului oxihidric s-a pus în evidență apa oxigenată. Se știe că metalele alcaline formează superoxizi de tip MO_2. Oxidarea la aer a hexacianocobaltaților (II) $M_4[Co(CN)_6]$ formează apă oxigenată.

Formarea unor peroxizi instabili explică fenomenele de autooxidare. În acest caz o substanță ce nu se oxidează direct (acceptorul B) se oxidează în același timp cu o altă substanță (autooxidant A) convenabil aleasă, la amestecare. Autooxidantul singur se comportă astfel :

$$A + O_2 \longrightarrow A\langle{}^{O}_{O}| \quad (I) \text{ și apoi } A\langle{}^{O}_{O}| + A \longrightarrow 2A{=}O \quad (II)$$

În prezența acceptorului se prezintă alternativa :

$$A\langle{}^{O}_{O}| + B \longrightarrow A = O + B = O \quad (III) \text{ sau } A\langle{}^{O}_{O}| + 2B \longrightarrow A + 2B = O \quad (IV)$$

Cînd viteza acestor reacții este mai mare decît a reacției (II), acceptorul B se oxidează în același timp cu autooxidantul A (III) sau chiar numai el (IV). Esența de terebentină oxidîndu-se la aer provoacă oxidarea iodurii de potasiu neutre sau a trioxidului de diarsen și decolorarea indigoului, reacții care nu se produc în absența sa. Esența de terebentină se oxidează în aceeași proporție ca și acceptorii.

OXIZII

Clasificarea oxizilor. Oxizii se clasifică în șase categorii :

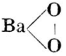
Oxizi acizi sau anhidride. Aceștia sînt oxizi normali nemetalici (SO_3, SO_2, P_2O_5, CO_2) și oxizi ai unor metale cu valență variabilă în starea superioară de oxidare (CrO_3, Mn_2O_7). Dacă sînt solubili în apă ei dau o soluție acidă. Dacă nu sînt solubili ei pot reacționa pe cale uscată cu bazele.

Oxizi bazici. În această categorie intră oxizii metalelor în starea inferioară de oxidare (FeO, CaO, PbO).

Oxizi amfoteri sau indiferenți. Ei au în același timp și caracter acid și caracter bazic. Metalele cu o multiplicitate de stări de valență formează astfel de oxizi în starea de oxidare intermediară (Fe_2O_3, Cr_2O_3). Uneori, singurul oxid cunoscut al metalului este amfoter (Al_2O_3, ZnO).

Oxizi salini. Sînt oxizi micşti, în care acelaşi metal posedă două grade de oxidare diferite. Ei rezultă din combinarea unui oxid acid cu un oxid bazic ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$; $Pb_3O_4 = PbO_2 \cdot PbO$; spineli etc.).

Oxizi neutri. În general, oxizii unor elemente în stare de oxidare inferioară care nu posedă nici proprietăţi acide nici bazice în sensul obişnuit (CO, N_2O, H_2O) sînt oxizi neutri.

Peroxizi. Aceşti oxizi conţin mai mult oxigen decît gradul de oxidare cerut în mod normal de element (Na_2O_2, CaO_2 etc.). Nu trebuie confundaţi cu oxizii superiori care corespund unui grad de oxidare determinat. Prin acţiunea unei soluţii acide dau de obicei apă oxigenată. În consecinţă li se atribuie o formulă dezvoltată care conţine grupa $-O-O-$ (punte peroxo): $Na-O-O-Na$; . Deşi legătura metal-oxigen se reprezintă cu o liniuţă nu trebuie să se uite că ea are un caracter esenţial ionic.

Suboxizi. În această categorie intră oxizii care se dismută spontan sau prin încălzire, dînd metal şi un oxid superior. Oxidul poate fi un oxid bazic (Cu_2O):

$$Cu_2O = Cu + CuO$$

Oxizii pun în evidenţă valenţa elementelor. Ei reacţionează cu apa formînd hidroxizi care pot avea funcţie bazică sau acidă, ceea ce reflectă caracterul metalic sau nemetalic al elementului combinat cu oxigenul în anhidridă. Oxizii acizi sau anhidridele acide (Cl_2O, B_2O_3, CO_2, P_2O_5, SO_3, CrO_3, Cl_2O_7 etc.) prin reacţie cu apa formează acizi. Oxizii bazici sau anhidridele bazice (Na_2O, CaO, HgO, FeO etc.) prin reacţie cu apa formează hidroxizi. Oxizii amfoteri (BeO, ZnO, SnO, Al_2O_3, As_2O_3, SnO_2) reacţionează atît cu acizii cît şi cu bazele spre a forma săruri. Oxizii indiferenţi (CO) nu reacţionează nici cu acizii nici cu bazele. Se cunosc o serie de cationi oxigenaţi (SbO^+ — stibil, BiO^+ — bismutil, $(ZrO)^{2+}$ — zirconil, VO^{2+} — vanadil, UO_2^{2+} — uranil, VO^{3+} — etc.).

În oxizi ca Na_2O, MgO, ionul O^{2-} este legat electrovalent de cation. Cu cît se înaintează spre dreapta într-o perioadă a sistemului periodic sarcina cationului creşte şi raza sa scade. Distanţa dintre cation şi anion scade. Ionul O^{2-} este astfel din ce în ce mai polarizat, iar legăturile metal-oxigen devin mai covalente.

Ionul O^{2-} nu poate exista ca atare decît în reţele cristaline. În prezenţa apei reacţionează dînd ionul hidroxid:

$$O^{2-} + H_2O = 2HO^-$$

Oxizii se prepară prin calcinarea metalelor în aer:

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

Oxizii se mai pot prepara prin calcinarea puternică a azotaţilor. Se spală apoi cu apă reziduul spre a îndepărta azotatul nedescompus. Analog se pot calcina carbonaţii :

$$4Cr(NO_3)_3 = 2Cr_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Un oxid se poate prepara precipitînd în prealabil hidroxidul din soluţia unei sări a elementului respectiv, filtrînd şi spălînd hidroxidul şi apoi supunîndu-l calcinării :

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

În tabelul 48 se prezintă tipurile principale de oxizi pe care le dau unele elemente şi caracteristicile lor esenţiale.

Tabelul 48. **Oxizii elementelor**

Oxidul	Elementele	Proprietăţile
M_2O	(H), Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au	Bazice
MO	Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg	Bazice
M_2O_3	B, Al, Se, Ga, Y, In, La, Yb, Tl	B_2O_3 slab acid, restul bazici
MO_2	C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce, Pb	Primii doi acizi, următorul bazic, apoi creşte bazicitatea
M_2O_5	N, P, V, Nb, Dy, Eu, Ta, Bi	Acizi, Bi_2O_3 amfoter
MO_3	O, S, Cr, Se, Mo, Te, W, U	Acizi. Scade treptat aciditatea
M_2O_7	F, Cl, Mn, Br, I	Acizi, cînd se formează
MO_4	Fe, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Slab acizi cînd se formează. Cei inferiori slab bazici

Proprietăţile fizice ale oxizilor (densitate, volum atomic, volatilitate stabilitate, reactivitate cu apa, călduri de formare etc.) variază regulat în sistemul periodic. Astfel, într-o perioadă a sistemului periodic stabilitatea oxizilor scade de la stînga la dreapta. Căldurile de formare al oxizilor, formaţi din cationi cu învelişuri exterioare de 18 electroni sau incomplete sînt mult mai mici decît cele ale oxizilor formaţi de cationi de tipul gazului inert cu aceeaşi sarcină şi rază apropiată (tabelul 49).

Tabelul 49. **Căldurile de formare, kcal/val**

Cationul	Na^+	Cu^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Zr^{4+}	Pb^{4+}	Rb^+	Tl^+	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
R, Å	0,98	0,96	1,05	1,03	0,87	0,84	1,49	1,49	1,27	1,32	0,78	0,78
Învelişul exterior	8	18	8	18	8	18	8	18+2	8	18+2	8	16
Q, kcal	51,5	21,3	75,9	32,6	64,5	16,3	41,5	21,2	70,4	26,2	73,1	29,2

Majoritatea oxizilor caracteristici sînt substanțe mai mult sau mai puțin greu fuzibile. Relativ puțini oxizi constituie o excepție [CO_2, Cl_2O_7, Mn_2O_7, RuO_4(25°C), OsO_4(41°C), N_2O_5(31°C), și SO_3(45°C) care sînt sublimabili]. Cei mai greu fuzibili sînt oxizii de Be, Mg, Ca, Zr, Hf și Th ale căror puncte de topire sînt cuprinse între 2500 și 3000°C. Fuzibilitatea și volatilitatea variază brusc între dioxidul de carbon (care sublimă la −78°C) și dioxidul de siliciu (care se topește la 1713°C și fierbe la 2590°C). Primul este un compus molecular, iar al doilea un polimer tridimensional.

Oxizii elementelor din perioadele mici sînt incolori. În perioadele mari mulți oxizi sînt colorați. Printre oxizii inferiori ai elementelor, numărul celor colorați este și mai mare.

Dat fiind faptul că oxigenul este mai electronegativ decît sulful, oxizii au un caracter mai ionic decît sulfurile. Analogia structurală între oxizi și sulfuri se reduce la metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și cîteva metale de tranziție care formează ioni cu sarcini mici (M^+ și M^{2+}). Mulți oxizi de tipul M_2O_3 sînt ionici dar foarte puține sulfuri de acest tip conțin ioni. Dioxizii MO_2 sînt, în general, ionici, însă disulfurile MS_2 nu sînt ionice. Grupa S_2^{2-} nu poate exista în cîmpul ionului M^{4+}. În cazul piritei, nodurile rețelei sînt ocupate de grupe S_2^{2-}, iar în alte cazuri se adoptă structuri stratificate.

În cazul unor metale de tranziție, sulfurile simple au structuri complicate în raport cu ale oxizilor și proprietăți asemănătoare aliajelor. Astfel, oxizii FeO, NiO, CoO cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu cu număr de coordinație șase (deși FeO este deficitară în Fe), pe cînd FeS, CoS au structura NiAs. Sulfura de fier FeS este nestoechiometrică ca și FeO, iar o formă a NiS are o structură cu număr de coordinație 5 : 5.

Majoritatea semiconductorilor sînt oxizi (ZnO, NiO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cu_2O), sulfuri (PbS, Ag_2S) sau ioduri (AgI, CuI). Oxizii semiconductori au compoziție nestoechiometrică datorită impurităților sau prezenței unui exces de atomi din unul din componenți. Experiența arată că în cazul oxidului de cupru (I) Cu_2O conductibilitatea se datorește unui exces de oxigen pe cînd în cazul oxidului de zinc ZnO unui exces de zinc.

Între oxizii elementelor electropozitive cu caracter ionic și cei ai nemetalelor cu caracter molecular se găsesc o serie de oxizi cu structuri în lanțuri sau în straturi. De altfel, în cadrul aceleiași grupe a sistemului periodic se poate observa o trecere de la o extremă la alta (tabelul 50).

Tabelul 50. **Structura oxizilor grupei a IV-a**

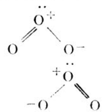
Grupa principală			Subgrupa		
Oxidul	Structura	N.C.	Oxidul	Structura	N.C.
CO_2	moleculară	2 :1			
SiO_2	tridimensională	4 :2			
GeO_2	cuarț	4 :2	TiO_2	rutil	6 :3
	rutil	6 :3	ZrO_2	fluorină	8 :4
SnO_2	rutil	6 :3	HfO_2	fluorină	8 :4
PbO_2	rutil	6 :3	ThO_2	fluorină	8 :4

În oxizii cu structuri pur ionice, numerele de coordinaţie N.C sînt determinate de rapoartele critice ale razelor (L a m b e r t). Ionii mai mari se împachetează compact, pe cînd ionii mici intră în golurile acestei reţele astfel încît ei să fie acoperiţi la maximum. Distanţele dintre doi ioni sînt egale cu suma razelor ionice. Ionii de acelaşi semn nu pot fi în contact din cauza repulsiilor electrostatice. Abaterile de la numerele de coordinaţie prevăzute, suma razelor şi împachetarea compactă au fost multă vreme şi sînt încă interpretate în sensul apariţiei unui caracter covalent.

Structurile deficitare sînt şi ele un indiciu al unui caracter covalent. Un deficit mare indică faptul că este vorba de un schelet rigid cu un anumit caracter de legături dirijate. Astfel, pentru oxidul de titan TiO cu structură de tip clorură de sodiu a cărui compoziţie variază între $TiO_{0,6}$ — — $TiO_{1,25}$ fără a se schimba structura, se măsoară o densitate de 4,888 în cazul în care raportul Ti/O = 1. Această densitate este totuşi numai 85% din cea calculată pentru structura TiO nedeficitară (P. E h r l i c h — 1939).

Anomaliile observate în structurile unor oxizi pot fi explicate pe baza polarizabilităţii ionilor. Anionii sînt mai polarizabili decît cationii. Cationii sînt agenţi polarizanţi cu atît mai puternici cu cît volumul lor este mai mic şi sarcina mai mare. Metalele de tranziţie şi pămînturile rare formează cationi cu mare acţiune de polarizare. Anionul O^{2-} este foarte deformabil. O deformare puternică a norilor de electroni, o suprapunere puternică a lor intensifică legătura, distanţele interionice devin mai mici decît suma razelor ionice, apare un caracter covalent, legătura devine din ce în ce mai dirijată, numerele de coordinaţie scad. Solubilitatea şi conductibili-

Tabelul 51. **Stereochimia oxigenului**

Legătura	Hibridizarea	Perechile de electroni	Perechile de electroni liberi	Stereochimia	Exemple
2	sp	2	0	liniar	$(Cl_5RuORuCl_5)^-$
3	sp^2	1	1	unghiulară	
4	sp^3	0	0	tetraedric	$Be_4O(CH_3COO)_6$
			1	piramidal	H_3O^+
			2	unghiular	H_2O, F_2O, H_2O_2

tatea scad în același sens. Duritatea și punctele de topire scad pe măsură ce se trece spre oxizi cu structuri moleculare.

Problema care rămîne și astăzi deschisă în domeniul structurii oxizilor ca de altfel și a altor compuși este de a cunoaște repartiția densității electronice pe atomi și pe legături (W. Cochran — 1951, R. Brill, C. Hermann și Cl. Peters — 1948).

Stereochimia oxigenului este rezumată în tabelul 51. Desigur indicațiile din tabel sînt valabile în ipoteza unor legături covalente.

Din punct de vedere structural, oxizii pot fi clasificați în oxizi cu structuri tridimensionale, în straturi, lanțuri și cu structuri moleculare (tabelul 52).

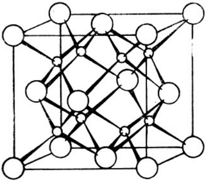
Tabelul 52. **Structura oxizilor**

Tipul de structură	Numărul de coordinație al lui M	Formula	Numele structurii	Exemple
Structuri tridimensionale	6 :2	MO_3	—	ReO_3
	8 :4	MO_2	Fluorină	ThO_2, CeO_2 etc.
	6 :3	MO_2	Rutil	TiO_2, GeO_2 etc.
	6 :4	M_2O_3	Corindon	Al_2O_3, Cr_2O_3 etc.
	6 :4	M_2O_3	Tip A de pămînturi rare	La_2O_3, Ce_2O_3 etc.
	6 :4	M_2O_3	Tip B de pămînturi rare	Mn_2O_3, Y_2O_3 etc.
	6 :6	MO	Clorură de sodiu	MgO, FeO etc.
	4 :4	MO	Blendă	BeO
	4 :4	MO	Würtzită	ZnO
	4 :2	MO_2	Silice	SiO_2, GeO_2
	2 :4	M_2O	Cuprit	Cu_2O
	4 :8	M_2O	Antifluorină	Li_2O, Na_2O etc.
	Oxizi complecși			
	B :6 și A :12	ABO_3	Perowskit	$CaTiO_3$, $SrTiO_3$ etc.
		ABO_3	Ilmenit	$FeTiO_3$, $NiTiO_3$ etc.
		AB_2O_4	Spinel	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$
		$B(AB)O_4$	Spinel	$FeMgFeO_4$
Straturi	—	—	—	MoO_3
Lanțuri				Sb_2O_3, SeO_2
Moleculare	Polimeri			Sb_4O_6, As_4O_6
	Monomeri	Toți oxizii moleculari		

Oxizi de tip M_2O. Acești oxizi adoptă în cea mai mare măsură structura antifluorinei. Cristalizează în această structură oxizii metalelor alcaline. Ionii metalelor alcaline ocupă pozițiile fluorului și ionii de oxigen cele ale calciului (numărul de coordinație 4 : 8). În oxizii cu această structură oxigenul formează o rețea cubică cu fețe centrate, în care cationii

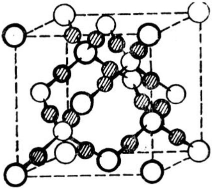
ocupă golurile tetraedrice. În fig. 72 este dată structura oxidului de disodiu Na_2O.

Oxizii Cu_2O, Ag_2O și Pb_2O prezintă structuri cu totul diferite, cu numere de coordinație mai mici și proprietăți speciale. Structura oxidului de cupru (I) Cu_2O (fig. 73) constă dintr-un schelet de atomi de oxigen



○ Na ○ O

Fig. 72



● Cu ○ O

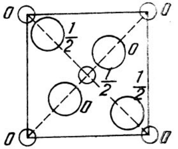
Fig. 73

cubic, cu fețe centrate, iar în interiorul acestuia, în centrul a patru cuburi mici din cele opt în care se împarte cubul mare se găsesc în mod alternativ alți patru atomi de oxigen. Toți atomii de oxigen sînt legați între ei printr-un atom de cupru. Numărul de coordinație al cuprului este doi, iar al oxigenului patru. Oxigenul se leagă de cuprul dispus tetraedric prin două legături coordinative și două legături covalente. Atomii de cupru primesc trei electroni formînd două legături cu orbitalii $4s$ și $4p$ una coordinativă și alta covalentă. Rețeaua reală constă din două unități structurale întrepătrunse de așa natură încît între ele nu există legături directe. Cazul este cu totul special. Distanța Cu—O = 1,84 Å este mai scurtă decît suma razelor ionice $r = 2,31$ Å și comparabilă cu suma razelor atomice $r = 1,93$ Å. Culoarea roșie, strălucirea metalică a cupritului indică un caracter covalent. Prezintă conductibilitate electrică. Are duritate mică (3,5 — 4 unități Mohs) și punct de topire mare (1235°C). Aceste proprietăți contradictorii arată că tipul de legătură este destul de neclar.

Oxizi de tip MO. Acești oxizi cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu, a blendei și a würtzitei. Pentru oxizii care cristalizează în tipul clorurii de sodiu, cationii ocupă golurile octaedrice într-un ansamblu cubic cu fețe centrate formate din ionii de oxigen. Golurile tetraedrice rămîn neocupate. Cristalizează în acest tip de structură oxizii : MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO, UO, PuO, NpO, AmO. Acești oxizi sînt foarte stabili. Punctele de topire sînt peste 1400°C. Conductibilitatea acestor oxizi este anormal de mare. Devin semiconductori cel puțin la temperaturi înalte. Oxizii FeO (J. Bénard — 1949), VO, NbO și TiO au compoziție nestoechiometrică. Unii dintre acești oxizi formează soluții solide. Oxizii dubli de compoziție $LiFeO_2$ (R. Collongues și G.

C h a u d r o n — 1950) și Li_2TiO_3 au structura clorurii de sodiu cu ionii Li^+ și Fe^{3+} repartizați statistic în golurile octaedrice. Oxizii TiO, MnO, FeO, CoO, NiO sînt antiferomagnetici.

Oxizii BeO, ZnO și CrO cristalizează în rețea de tip würtzită. Cationii ocupă jumătate din golurile tetraedrice într-un aranjament hexagonal compact format de atomii de oxigen. Distanțele interatomice sînt compatibile cu structuri esențial ionice, cu un oarecare caracter covalent. Succesiunea straturilor este *ABC ABC*.



Oxidul de zinc cristalizează și în rețeaua blendei. Aceasta constă dintr-o rețea cubică cu fețe centrate formată de atomii de oxigen. Atomii de zinc ocupă în mod alternativ golurile tetraedrice, adică centrele a patru cuburi mai mici din cele opt în care se împarte cubul mare. Succesiunea straturilor este *AB AB*.

În rețelele cristaline ale oxizilor CuO, AgO, PdO și PtO se găsesc unități formate din patru legături coplanare. Structura oxi-

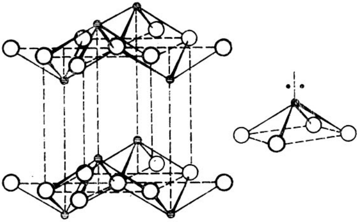


Fig. 74

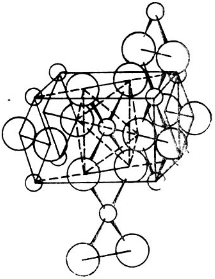


Fig. 75

dului CuO este o versiune deformată a structurii sulfurii PtS. Dirijarea legăturilor indică un caracter covalent.

Mai interesante sînt structurile oxizilor SnO și PbO (tetragonali), care sînt structuri stratificate. Atomii metalici sînt legați de patru atomi de oxigen (fig. 74) care se găsesc în vîrfurile unui pătrat care formează baza piramidei respective (W. J. Moore, L. Pauling — 1941). Se observă că între păturile de atomi de oxigen se găsesc atomi de plumb în contact.

Oxizi de tip MO_2. Acești oxizi cristalizează în structuri de tip rutil și fluorină. În rețeaua rutilului cristalizează următorii oxizi : TiO_2, GeO_2, SnO_2, MnO_2, RuO_2, OsO_2, IrO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, TeO_2, ReO_2, PbO_2, VO_2, NbO_2 și TeO_2. Unii oxizi citați cristalizează în variante deformate ale rețelei rutilului. În structurile fluorinei cristalizează oxizii : ThO_2, CeO_2,

HfO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, PoO_2, CmO_2, PrO_2, UO_2, ZrO_2. Rețeaua, pătratică a casiteritei SnO_2 sau a rutilului TiO_2 conține goluri octaedrice deformate, ocupate de ionii metalici în proporție de 1/2. Structura rutilului poate fi considerată ca fiind formată din lanțuri octaedrice paralele cu axa pătratică, legate prin două laturi opuse în lungul lanțului și prin vîrfuri comune între lanțuri (fig. 75). Se observă că lanțurile sînt organizate pe direcția muchiilor verticale și paralele cu acestea mai există unul prin centrul rețelei. Rutilul mai cristalizează ca anatas (pătratic) și brookit (ortorombic).

Există o serie de oxizi dubli care au structura rutilului [$AlSbO_4$, $CrTaO_4$, $FeTaO_4$], în care alternanța cationilor este întîmplătoare. Structurile „trirutil" ale unor oxizi dubli ($MgSb_2O_6$, $MgTa_2O_6$ etc.) posedă lanțuri de rutil cu alternanță regulată —Sb—Sb—M—Sb—Sb—M—.Dioxizii pămînturilor rare satisfac bine condiția pentru formarea unor structuri ionice de tipul fluorinei.

Amănunțit au fost studiați oxizii uraniului. Dioxidul de uraniu are o structură (fig. 76) cu numărul de coordinație opt pentru metal. Atomii de oxigen formează o rețea cubică simplă. Oxidul Pt_3O_4 conține un aranjament al atomilor de oxigen de tip fluorină. Sînt ocupate însă numai trei goluri cubice de atomi de platină din patru existente.

Superoxizii sînt substanțe de tipul MO_2, în care grupa O_2 conține o legătură covalentă. Această concluzie se poate trage comparînd distanța din molecula neutră O_2(1,21 Å) și din molecula O_3 (1,28 Å) cu cea din ionul (O—O) conținut în cristalul KO_2(1,28 Å) și în NaO_2(1,33 Å) și cu cea din apa oxigenată (1,49 Å), care este mult mai mică decît distanța ionică (2,70 Å) între doi oxigeni.

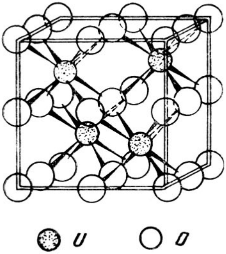


Fig. 76

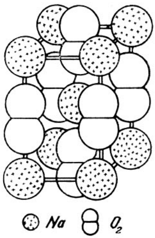
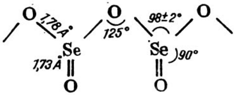


Fig. 77

Peroxidul de sodiu cristalizează într-o rețea cubică, pe cînd KO_2, RbO_2, CsO_2, CaO_2, SrO_2, BaO_2 în una pătratică izotipică cu cea a carburii de calciu CaC_2 (fig. 77). Ionii potasiu formează o rețea pătratică centrată, iar ionii O_2^{2-} ocupă centrul celor două baze și mijlocul laturilor perpendiculare.

Combinaţiile CaO_2, SrO_2 şi BaO_2 sînt peroxizi. Ei conţin în anumite puncte ale reţelei cristaline ionii O_2^{2-}.

Aceluiaşi tip general MO_2, aparţin şi oxizii : SiO_2, SeO_2, TeO_2, CeO_2 etc. Structura β-cristobalitului constă dintr-o reţea simplă Cu_2O în care atomii de oxigen ocupă locul celor de cupru (v.p. 291). Numerele de coordinaţie sînt în acest caz 4 :2. Deşi numerele de coordinaţie sînt suficient de scăzute, structura se menţine tridimensională. Spre deosebire de dioxidul de siliciu, dioxidul de selen formează o structură în lanţuri de tipul (J. D. Mc. Cullough — 1937) :



Dioxidul de sulf şi dioxidul de carbon formează reţele moleculare. Dioxidul de carbon este un exemplu clasic de structură moleculară izotipică cu a oxidului de diazot şi a hidrogenului sulfurat cu care formează soluţii solide (L. Végard — 1931). Cristalizează într-o reţea cubică cu feţe centrate (fig. 78). Nodurile reţelei sînt ocupate de molecule de dioxid de carbon. O structură moleculară posedă de asemenea dioxidul de sulf solid (fig. 79) — T. Sugawara şi E. Kanda — 1950. Acesta cristalizează în sistemul ortorombic. Distanţele între atomii de oxigen egale cu 3,22 şi 3,28 Å arată că între aceşti atomi sînt legături slabe van der Waals.

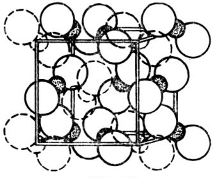


Fig. 78

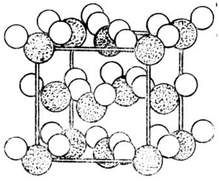


Fig. 79

Oxizi de tip MO_3. Cea mai simplă structură întîlnită la oxizii de tipul MO_3 este aceea a ReO_3 (K. Meisel —1932). Aceasta constă dintr-o reţea cubică pentru ionii de metal. Mijlocul tuturor laturilor este ocupat de oxigen (fig. 80), adică oxigenul formează o reţea cubică cu feţe incomplet centrate. Există un gol octaedric la trei oxigeni. Structura trioxidului de reniu constă din octaedri legaţi prin toate vîrfurile, astfel încît rezultă o reţea tridimensională foarte lacunară. În centrul cubului se creează un gol cubic-octaedric format de cei doisprezece oxigeni de pe mijlocul laturilor. Pentru fiecare trei oxigeni există un astfel de gol. În structura perowski-

tului, $CaTiO_3$, acest gol este ocupat de ionii Ca^{2+} care au în acest fel numărul de coordinație doisprezece. Distanțele interatomice egale sau mai mici decît suma razelor ionice, duritatea mare, permit să se atribuie acestei combinații un caracter covalent apreciabil.

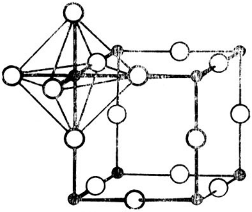


Fig. 80

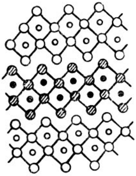
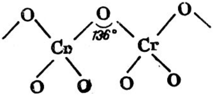


Fig. 81

Dacă în corelație cu structura ReO_3 se pot pune numai oxizii WO_3 și U_3O_8, structura perowskitului este adoptată de numeroși oxizi dubli, ($M_I M_{II}O_3$, M_I= Ce, Th, La, Y, Ce, Ca, Cd, Sr, La, La, La, La, La, Ca, Cd, Sr, Na, Ca, Sr, Cd, Ba, Ba, Sr, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, Ca, Sr, Cd la care se asociază respectiv M_{II}= Mg, Mg, Al, Al, Al, Ti, Ti, Ti, Cr, Mg, Fe, Co, Ga, Zn, Zn, Zn, Nb, Ce, Ce, Ce, Ce, Pr, Hf, Ta, I, I, I, I, Th, Th, Th, Th, Th, Sn, Sn). Compușii cu structura perowskitului au constantă dielectrică mare, sînt feroelectrici, prezintă deci piezoelectricitate. Ansamblul acestor proprietăți reflectă structuri defoımate ale tipului ideal de perowskit cu simetrie mai scăzută. Titanatul de bariu cristalizează în sistemul rombic sub −80°C, ortorombic (−80°C la +5°C), tetragonal (5−120°C care este punctul P. Curie), cubic (120−1460°C) și hexagonal (1460−1612°C). Primele trei sînt feroelectrice.

O structură în straturi este formată de trioxidul de molibden care cristalizează în sistemul ortorcmbic. Octaedre deformate își împerechează două laturi adiacente din planul median și vîrfurile perpendiculare pe acest plan (G. A n d e r s o n și A. M a g n é l i — 1950). Acestea se observă din fig. 81, în care nu este indicată decît legarea octaedrelor prin două laturi adiacente în planul median.

Structura trioxidului de crom CrO_3 este constituită din lanțuri infinite care constau din tetraedre CrO_4, legate prin vîrfuri (Cr—O=1,79 Å)— A. B y s t r ö m, K. A. W i l h e l m i — 1950. Între aceste lanțuri există numai forțe van der Waals, ccmpatibile cu punctul de topire jos (197°C):



O structură asemănătoare prezintă trioxidul de sulf, care este polimorf. Una dintre forme are o structrua în lanțuri de tip azbest indicată în fig. 82, *b*. Atomii de sulf sînt în planuri diferite și în consecință și atomii de oxigen, astfel încît lanțul înșurubează direcția sa de avansare. Structura aproximativă a modificației ortorombice a trioxidului de sulf (punct de topire 16,8°C) (E. Westrik și C. H. Mac Gillavry — 1941) constă din molecule ciclice de tip S_3O_9 (fig. 82, *a*).

Oxizi de tip M_2O_3. Se cunosc trei structuri mai obișnuite ale oxizilor trioxidimetalici : structura corindonului α-Al_2O_3 și structurile *A* și *C* ale pămînturilor rare.

Corindonul cristalizează în sistemul romboedric. Oxigenul formează o rețea hexagonal compactă. Ionii de aluminiu ocupă golurile octaedrice în proporție de 2/3. Dispariția golurilor libere cît și deplasările ionilor de oxigen în raport cu poziția ideală face ca rețeaua să nu aibă simetrie hexagonală și romboedrică.

În acest caz nu este posibilă o structură stratificată, deoarece dacă pentru un compus M_2X_3 se ocupă toate golurile octaedrice dintre straturi, atunci numărul de atomi M este jumătate din numărul celor X și deci rămîn ioni M care nu au loc în rețea. Mai general, se poate arăta că o rețea stratificată, corespunzînd unui compus M_2X_3 nu este posibilă decît dacă se ocupă și goluri octaedrice și goluri tetraedrice (A. F. Wells — 1956).

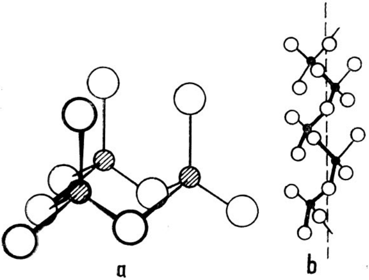


Fig. 82

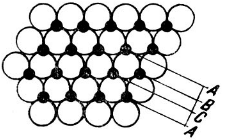


Fig. 83

Structura α-Al_2O_3 poate fi descrisă de o succesiune compactă de ioni de oxigen. În golurile octaedrice formate de ionii de oxigen se găsesc dispuși într-un anumit mod ionii metalici. În fig. 83 se arată un strat de ioni oxigen cu 2/3 din pozițiile octaedrice ocupate de atomi metalici.

În α-Al_2O_3 succesiunea straturilor compacte de ioni de oxigen este *AB AB*... Din elevația structurii α-Al_2O_3 dată în fig. 84 (o linie repre-

zintă un strat compact de anioni), se observă aranjamentul ionilor de aluminiu (cercuri) între două straturi de ioni de oxigen.

Pentru a înțelege și mai bine atît poziția ionilor de oxigen care furnizează succesiunea *AB AB* cît și poziția ionilor de aluminiu în golurile hexagonale se prezintă o proiecție a structurii α-Al_2O_3 pe fața (111)

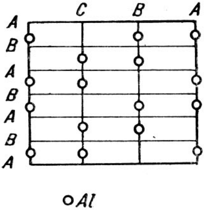


Fig. 84

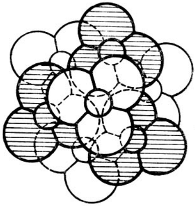


Fig. 85

perpendiculară pe axa ternară (fig. 85). Cercurile goale, hașurate și punctate reprezintă un mod de a arăta că ionii respectivi sînt la înălțimi diferite.

Cu toate că s-ar putea considera cu oarecare bunăvoință că în cristal există grupe „moleculare" Al_2O_3, distanțele mici dintre atomii de oxigen ce ar aparține unor astfel de „molecule" diferite reflectă legături puternic covalente, ceea ce explică duritatea mare a corindonului (9) precum și proprietatea sa de izolator. În structura corindonului mai cristalizează Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, α-Fe_2O_3, α-Ga_2O_3, Rh_2O_3.

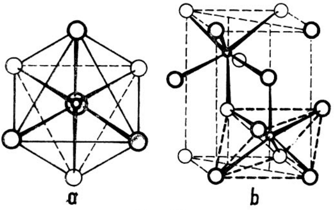
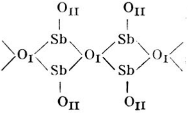


Fig. 86

Structura A—M_2O_3 a La_2O_3 este indicată în fig. 86, *b*. Se observă un număr de coordinație șapte al metalului (fig. 86, *a*) (W. C. K o e b l e r și E. O. W o l l a n — 1953). În această structură cristalizează oxizii de La, Ce, Pr, Nd, Sm și Ac. Această structură este stabilă la temperatură înaltă. Este în esență o rețea ionică.

Structura $B-M_2O_3$ a oxizilor de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, și Dy (?) este tot heptacoordinată cu trei feluri de atomi neechivalenți de metal (D. T. Cromer — 1957). O structură $C-M_2O_3$ este cea pe care o prezintă oxizii de Ga, In, Tl, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pu, Am, Cm și $\alpha-Mn_2O_3$ la temperatură joasă. Structura acestor oxizi poate fi pusă în corelație cu rețeaua fluorinei din care se elimină un sfert din anioni și se rearanjează ionii astfel încît să se asigure numărul de coordinație șase pentru metal și patru pentru oxigen.

Valentinitul Sb_2O_3 cristalizează în sistemul ortorombic. În structura respectivă ar exista lanțuri paralele cu direcția *C* de tipul :



(M. J. Bürger — 1936). Atomii de tipul I au o coordinație tetraedrică deformată. Arsenolitul As_2O_3 ca și senarmontitul Sb_2O_3 prezintă structuri moleculare. Moleculele sînt polimerizate, adică duble As_4O_6. Cei patru atomi de arsen se găsesc în vîrfurile unui tetraedru regulat iar oxigenii în afara laturilor tetraedrului, în vîrfurile unui octaedru. Aceste molecule sînt dispuse în rețea cubică analog atomilor de carbon în rețeaua diamantului.

Structura pentaoxidului de difosfor este de asemenea o structură moleculară. Forma romboedrică (mai există una ortorombică) constă din molecule „polimerizate" P_4O_{10} (H. C. J. De Decker și C. H. Mac Gillavry — 1941). Moleculele P_4O_{10} constau din patru tetraedrii PO_4 legați prin trei vîrfuri (fig. 87). Cel de-al patrulea atom de oxigen legat de un singur atom de fosfor face parte dintr-o piramidă cu baza un triunghi. Pe baza distanțelor interatomice se admite că acești atomi de oxigen sînt legați prin legături duble. Legăturile dintre molecule sînt slabe, de tip van der Walas.

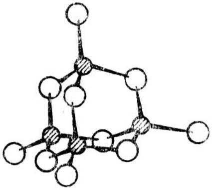


Fig. 87

Structura spinelilor. Spinelii corespund formulei AB_2O_4 unde B = Al și A = Fe, Co, Ni, Mn, Zn. Există și așa-numiții spineli inverși $A(AB)O_4$: $FeMgFeO_4$, $MgTiMgO_4$, $ZnSnZnO_4$ etc.

În spineli, ionii O^{2-} sînt aranjați cubic compact, ionii A ocupînd golurile tetraedrice iar ionii B golurile octaedrice. Unitatea cristalografică a spinelilor conține 32 atomi de oxigen. În această unitate există opt poziții echivalente tetraedrice și șaisprezece goluri octaedrice. Întrucît în celula

respectivă (care conține de opt ori AB_2O_4 trebuie plasați opt ioni A și șaisprezece ioni B este normal ca A să ocupe golurile tetraedrice și B cele octaedrice. În spinelii inverși, jumătate din golurile tetraedrice sînt ocupate de ioni A și jumătate de ioni B. Restul ionilor metalici sînt aranjați statistic în golurile octaedrice.

Acești oxizi au fost descriși multă vreme ca : feriți, zincați, aluminați etc. Avînd în vedere structura lor este evident că aceste denumiri sînt eronate. Posibilitatea unui interschimb al electronilor între ioni cu valențe diferite în acești oxizi indică o conductibilitate electronică mare.

Rezumînd rolul oxigenului în structura oxizilor se poate spune că îndeplinește funcția de ordonator al rețelei în rețele ionice compacte, funcția de coordonator al unor cationi cu sarcină mare cu care formează un schelet tridimensional, bidimensional sau monodimensional în care legăturile au un caracter ionic-covalent și în sfîrșit formează grupe mai mult sau mai puțin complexe în jurul unor cationi cu sarcină mare (cu legături puternic covalente), grupe care sînt coordinate de un ion cu sarcină mică. Cînd poliedrul în care intră oxigenul este neutru, oxidul are o structură moleculară.

OZONUL

M. van Marun (1785) a arătat că oxigenul suferă o transformare curioasă sub acțiunea descărcărilor electrice, deoarece capătă un miros particular și poate acționa asupra mercurului. J. Davy (1826) a recunoscut posibilitatea de existență a ozonului în atmosferă și a dat o metodă de preparare. C. F. Schönbein a arătat în anul 1840 că este vorba de o specie chimică nouă care se formează prin acțiunea descărcărilor electrice asupra aerului, la electroliza apei în acid sulfuric și la oxidarea lentă a fosforului în aer umed. Datorită mirosului său caracteristic i-a dat numele de ozon (în limba greacă *ozein* = a mirosi). Totodată a recunoscut asemănarea sa cu oxigenul. După o perioadă de incertitudine în care s-a ezitat între un corp simplu, un oxid al azotului sau un peroxid superior apei oxigenate, C. de Marignac și A. Delarive (1845) au transformat oxigenul pur în ozon și au arătat că este vorba de o formă alotropă a oxigenului. Lucrările lui Ch. Soret (1866—1868), B. C. Brodie (1872), E. H. Riesenfeld și G. M. Schwab (1922) au permis să se atribuie ozonului formula O_3. Soret a măsurat densitatea ozonului cu ajutorul vitezei de difuziune. El a lăsat să difuzeze succesiv clorul, dioxidul de carbon și oxigenul ozonizat în oxigen printr-un orificiu îngust practicat într-o lamă de platină în aceleași condiții de presiune și temperatură și a măsurat concentrația de clor, dioxid de carbon sau ozon de ambele părți ale orificiului, după un timp *t*. Se cunosc relațiile :

$$C_{Cl_2} = K/\sqrt{d_{Cl_2}}; \quad C_{CO_2} = K/\sqrt{d_{CO_2}}; \quad C_{O_3} = K/\sqrt{d_{O_3}}.$$

Coeficientul K fiind același pentru cele trei gaze, se obține :

$$d_{O_3} = d_{Cl_2}\ (C_{Cl_2}/C_{O_3})^2 = d_{CO_2}\ (C_{CO_2}/C_{O_3})^2$$

Ch. Soret a obținut valoarea densității ozonului în raport cu aerul $d/aer = 1{,}656$ care este apropiată de densitatea oxigenului multiplicată cu 1,5, ceea ce corespunde bine formulei O_3. Werner von Siemens (1857) a preparat ozonul în cantități mari prin acțiunea descărcărilor electrice obscure asupra aerului atmosferic. Abia în anul 1953 E. Schumacher l-a preparat pur prin distilarea la temperatură joasă a unui amestec de oxigen și ozon.

Stare naturală. Ozonul se formează fotochimic în straturile superioare ale atmosferei prin absorbția de către oxigen a luminii cu $\lambda = 1850$ Å sau mai mică. Ozonul există în atmosferă în cantitate mică. Astfel, la 22 km se găsește circa $1 \cdot 10^{-6}\%$, iar în apropierea suprafeței pămîntului $1 \cdot 10^{-7}\%$. Grosimea medie a păturii de ozon strînsă la un loc ar fi de ordinul a 3 mm (H. K. Paetzold — 1951—1952). Ozonul nu este repartizat uniform la suprafața pămîntului. La poli se găsește în cantitate mai mare. Cantitatea de ozon este maximă între 20 și 60 km altitudine. Într-un anumit loc cantitatea de ozon variază cu o serie de factori : anotimpuri, zi sau noapte, condiții meteorologice. În pădurile de brad cantitatea de ozon nu este diferită de alte regiuni. Pătura de ozon absoarbe radiațiile ultraviolete între 2000 și 3200 Å, descompunîndu-se. Deci limita spre ultraviolet a luminii solare care cade pe pămînt este 3200 Å. Această absorbție este însoțită de degajare de căldură. Zona caldă respectivă este cauza propagării anormale a sunetului (zona tăcerii). Ozonul absoarbe și radiațiile ultraroșii între 4,7 și 9,15 μ. Deci această cantitate mică de ozon are un rol important în atmosferă din punct de vedere meteorologic și climateric. Prezența ozonului s-a semnalat și în unele ape termale, probabil ca urmare a unor acțiuni radioactive.

Formarea ozonului. Obținerea ozonului este condiționată de echilibrul global :

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 \quad \Delta H = 2 \cdot 34{,}22 \text{ kcal} \quad K_1 = (p_{O_3})^2/(p_{O_2})^3$$

Deși reacțiile în care apare ozon sînt numeroase, totuși randamentul în ozon este foarte mic. Se descompune parțial spontan la temperatura ordinară și complet în prezență de catalizatori. Descompunerea este cu atît mai însemnată cu cît concentrația este mai mare. Reacția de mai sus este endotermă, deoarece este necesară scindarea moleculelor de oxigen în atomi, care apoi reacționează cu moleculele nedisociate. E. Briner (1948) admite și echilibrele :

$$O_2 \rightleftarrows 2O \qquad \Delta H = 117 \text{ kcal} \quad K_2 = (p_O)^2/p_{O_2}$$

$$O_3 \rightleftarrows 3O \qquad \Delta H = 141 \text{ kcal} \quad K_3 = (p_O)^3/p_{O_3}$$

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O \quad \Delta H = 24 \text{ kcal} \quad K_4 = p_{O_2} p_O/p_{O_3}$$

Presiunea parţială a ozonului la echilibru este dată de relaţia (E. B r i n e r şi B. S u s z — 1931, 1935) :

$$p_{O_3} + \frac{K_3^{-2/3}}{K_2}(p_{O_2})^{2/3} + K_3^{1/3}(p_{O_3})^{1/3} - 1 = 0$$

Această ecuaţie rezolvată după metoda P. M o n t a g n e (1934) arată că concentraţia ozonului trece printr-un maxim care apare la 3500°C (fig. 88).

Ozonul se formează în unele reacţii chimice foarte exoterme care furnizează energia necesară formării ozonului. Indiferent de procedeul de preparare el trebuie răcit brusc la o temperatură la care viteza de descompunere este foarte mică.

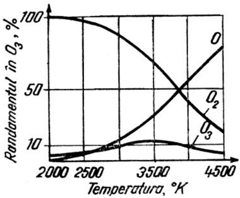


Fig. 88

1. Oxidarea fosforului alb în aer umed (C. F. S c h ö n b e i n), optimă la 16°C este însoţită de o luminiscenţă. Oxidarea fosforului în pentaoxid de difosfor furnizează o cantitate de energie suficientă (370 kcal pentru un mol de P_2O_5) pentru a scinda molecula de oxigen. J. H. V a n't H o f f (1895) propune mecanismul :

$$O_2 = 2O \begin{cases} O + O_2 = O_3 \\ 2P + O \longrightarrow P_2O \xrightarrow{O_2} P_2O_3 \xrightarrow{O_2} P_2O_5 \end{cases}$$

2. Prin acţiunea fluorului asupra apei sau soluţiilor de hidroxizi alcalini (H. M o i s s a n — 1891) se formează oxigen ozonizat :

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$3F_2 + 3H_2O = 6HF + O_3$$

Reacţia fiind puternic exotermă (165 kcal) oxigenul se disociază în atomi şi aceştia reacţionează cu moleculele nedisociate. Recunoscîndu-se formarea difluorurii de oxigen în această reacţie s-a contestat formarea ozonului :

$$H_2O + 2F_2 = 2HF + F_2$$

Lucrînd cu o soluţie de KOH 35% la —60°C E. B r i n e r (1945) şi R. T o l u n (1946) au recunoscut prezenţa ozonului şi au arătat că răcirea este singurul mijloc de a împiedica disocierea ozonului care se formează de fapt în toate cazurile.

3. Descompunerea apei oxigenate de către acidul sulfuric, corpuri solide fin divizate, dioxid de sulf sau acţiunea acizilor asupra peroxizilor şi peroxisărurilor este însoţită de formarea apei oxigenate şi apoi a oxigenului ozonizat :

$$H_2SO_4 + BaO_2 = BaSO_4 + O + H_2O; \quad O + O_2 = O_3$$

În general, în reacţiile care dau la rece oxigen se formează şi o cantitate mică de ozon.

4. Electrolizînd o soluţie apoasă de acid sulfuric cu densitatea 1,085 la $-14°C$ se formează ozon la anod (construit din platină) (W. Cruikschank — 1801) amestecat cu oxigen. Cu o densitate de curent de 60 A/cm² s-a obţinut ozon 28% (E. Fischer şi K. Bendixsohn — 1909). Randamentul în ozon, funcţie de concentraţia acidului sulfuric este dat în fig. 89. Electrolizînd acidul percloric sau percloraţii la $-56°C$ s-a obţinut ozon 58% (T. R. Beck şi G. L. Putnam — 1951). E. Briner şi colaboratorii săi au explicat mecanismul de apariţie al ozonului la anod prin descărcarea ionilor HO^- care în mod obişnuit furnizează oxigen.

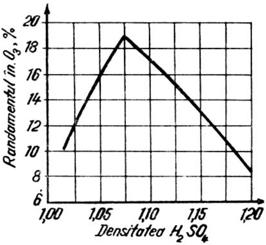


Fig. 89

Se mai pot electroliza soluţii de acid fluorhidric, azotic, fosforic, cromic, sulfat de amoniu, fluoruri alcaline şi hidroxizi de potasiu, sodiu, amoniu şi bariu.

5. Prin iradierea oxigenului cu un fascicul de raze catodice se formează ozon (P. Lenard — 1894). În locul razelor catodice se poate folosi acţiunea razelor α. Randamentul este în general mic din cauza descompunerii ozonului de către aceleaşi radiaţii.

6. Prin iradierea oxigenului, preferabil sub presiune (L. Lenard — 1900), cu radiaţii ultraviolete de lungime de undă cuprinse între 1400 şi 1900 Å se obţine oxigen ozonizat (A. Kaller — 1945). Deşi randamentul este mic, totuşi mecanismul de formare a ozonului pe această cale are rolul de ecran protector împotriva radiaţiilor cu lungime de undă inferioară lungimii de undă 2800—2900 Å care sînt periculoase vieţii terestre. Se ştie că iradierea cu lumină de o anumită lungime de undă accelerează reacţiile şi deplasează chiar echilibrul chimic.

În cazul formării ozonului prin iradiere cu lumină ultravioletă $\lambda = 2070$ Å se obţin două molecule de ozon pentru fiecare cuantă de lumină (E. Warburg —1913—1921):

$$O_2 + h\nu = O^* \qquad O_2^* = O + O \qquad 2(O + O_2) = 2O_3$$

Această schemă a fost criticată întrucît s-a arătat că disocierea oxigenului necesită 162 kcal, ceea ce corespunde la o lungime de undă de 1720 Å. E. Briner (1945) a arătat că în aceste condiţii se obţine un atom de oxigen normal şi unul excitat, ceea ce nu explică eficacitatea arcului cu mercur care conţine numai o linie slabă la 1650 Å. Admiţînd disocierea oxigenului în atomi normali care necesită 117,3 kcal/mol ar trebui să se obţină ozon şi cu $\lambda = 2427$ Å însă cu radiaţiile cu peste 2100 Å nu s-a obţinut. E. Vassy (1936) admite că radiaţiile cu $\lambda > 2000$ descompun

ozonul, pe cînd cele cu λ mai mic provoacă formarea sa. Ținînd seama de aceste date s-au propus și alte mecanisme (E. H. R i e s e n f e l d — 1929, O. R. W u l f — 1928). Randamentul în ozon este mic mai ales în atmosfera în care presiunea oxigenului este din ce în ce mai mică în păturile superioare. O serie de compuși străini influențează reacția.

7. L. J. T r o o s t și P. G. H a u t e f e u i l l e au arătat că ozonul ia naștere prin încălzirea oxigenului la o temperatură înaltă, însă se descompune ușor la roșu închis, dacă nu este răcit brusc. Printr-un tub de porțelan încălzit la 1400°C trece oxigen. Un tub îngust de argint răcit în interior cu un curent de apă traversează tubul de porțelan. Argintul se acoperă cu o pătură neagră de oxid superior, ceea ce dovedește existența ozonului. Printr-un tubușor dispus în interiorul tubului de argint se poate lua o probă din atmosfera vecină tubului de argint. Acest amestec dă toate reacțiile caracteristice ozonului.

W. N e r n s t a introdus în oxigen lichid (—183°C) filamentul unei lămpi confecționat din oxid de ytriu (III) și de zirconiu (IV) încălzit la 2000°C (lampa W. Nernst). Răcirea este energică și ozonul format se dizolvă în oxigenul lichid unde poate fi recunoscut prin culoarea sa albastră și reacțiile sale. Randamentul în ozon crește cu temperatura conform principiului lui Le Chatelier, însă după circa 2000°C începe să scadă, deoarece la temperaturi înalte oxigenul și ozonul se disociază în atomi, ceea ce face ca disocierea termică a oxigenului să nu fie o metodă de preparare a ozonului.

Preparare. Procedeele practice de preparare a ozonului întrebuințează exclusiv acțiunea descărcărilor electrice asupra oxigenului. S-a constatat că randamentul este mai mare cînd se folosesc descărcări electrice obscure. Pentru scopuri de laborator se lucrează cu ozonizatorul (fig. 90) M. B e r t h e l o t (1876) — B. C. B r o d i e (1872). Efluviile sînt produse de o tensiune de 5 000—50 000 V și o intensitate de curent de maximum 0,1 A. Se obține un gaz cu 10—15% vol. ozon la temperatura ambiantă, 50% la —40°C și 100% la — 190°C. E. B r i n e r a mărit randamentul lucrînd la temperatura aerului lichid. Electrozii de plumb concentrici sînt cufundați în tuburi de sticlă spre a evita contactul cu metalul care catalizează descompunerea ozonului. Atît în vasul interior cît și în cel exterior se găsește acid sulfuric diluat. Firele de platină sau de aur sînt puse în legătură cu polii unei bobine Ruhmkorff alimentată de acumulatori. Ozonul nu se produce decît atunci cînd descărcarea este vizibilă în aparat, ceea ce necesită o anumită diferență de potențial între cele două băi. Factorii de care depinde randamentul sînt : curentul electric, presiunea, debitul de gaze, temperatura și gazele străine (E. B r i -

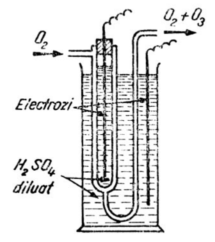


Fig. 90

n e r şi M. R i c c a — 1955). Se pare că randamentul creşte cu frecvenţa curentului. Gazele străine ca : hidrogen, azot, argon, clor, vapori de apă micşorează randamentul. În cazul hidrogenului se formează apă oxigenată care reacţionează cu ozonul :

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

În cazul azotului se formează oxizi de azot care reacţionează cu ozonul. Gazul diluant participă la transferul de energie în etapele intermediare ale reacţiei.

În general, formarea ozonului este rezultatul unor acţiuni contradictorii : una de generare, probabil fotochimică, aproape independentă de temperatură şi alta de descompunere, care variază mult cu temperatura. La 0°C proporţia de ozon este 7%.

În industrie se înlocuieşte acidul sulfuric prin două armături metalice. Astfel ozonizatorul Werner von Siemens (1857) — Halske constă dintr-un tub de sticlă sau de porţelan (fig. 91) care are pe faţa exterioară o armătură metalică de staniu, iar în interior un cilindru gol, închis, din metal, de obicei din aluminiu. Oxigenul trece prin spaţiul inelar. Cele două armături sînt legate cu bornele secundarului bobinei. Se întrebuinţează cîmpuri alternative de mare tensiune (15 000— 25 000 V). Răcirea se face cu un curent de apă. Oxigenul sau aerul întrebuinţat trebuie să fie perfect uscate, întrucît sub acţiunea descărcărilor electrice aerul se ionizează, praful şi vaporii de apă dau o ceaţă densă care se depune pe electrozi. În loc de efluvii se produc apoi scîntei sub acţiunea cărora se formează oxid de azot, care cu oxigenul din aer formează dioxid de azot care atacă electrozii pe lîngă faptul că micşorează randamentul :

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

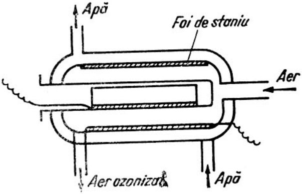


Fig. 91

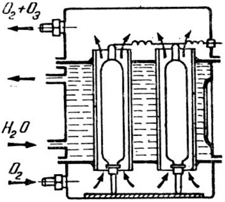


Fig. 92

În industrie se folosesc baterii de 6—8 ozonizatoare aşezate în serie. În felul acesta se obţine o concentraţie de 12 vol%. Ozonul atacă substanţele organice, pluta, cauciucul, unsoarea etc. O instalaţie bazată pe principiul lui Werner von Siemens este dată în fig. 92. Pentru obţinerea ozonului

pur se lichefiază amestecul de oxigen și ozon și se distilă fracționat (E. Schumacher — 1953).

Proprietăți fizice. Ozonul este un amestec în care există nouă specii de molecule a căror masă variază între 48 și 54, datorită existenței izotopilor ^{16}O, ^{17}O și ^{18}O. Moleculele $^{16}O_3$ sînt mult mai numeroase. Densitatea sa în raport cu aerul a fost găsită 1,656, adică de 1,5 ori mai mare decît a oxigenului.

Ozonul este un gaz foarte instabil. Se descompune termic cu o viteză care crește cu temperatura, catalizatorii, gazele străine și influența pereților. Molecularitatea depinde de presiune (E. Schumacher — 1935—1937) și catalizatori. Gelul de silice, dioxidul de mangan, oxidul de cupru (II) argila, determină o reacție de ordinul unu. H. Jahn (1906) a propus mecanismul :

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O \quad \text{instantaneu}$$

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \quad \text{viteză măsurabilă}$$

care a fost amplu controversat. S-au admis și reacții în lanț (E. H. Riesenfeld — 1929).

Fotoliza ozonului depinde de radiația respectivă, de intensitatea iluminării, de gaze și de temperatură. Randamentul cuantic crește în prezența gazelor străine. Ordinul reacției s-a găsit a fi cuprins între doi și zero, în funcție de condiții. Ca mecanism de reacție se admite cel dat de G. B. Kistiakowsky (1925). Fiecare cuantă de lumină absorbită descompune două molecule de ozon :

$$O_3 + h\nu = O_3^*; \quad O_3^* = O_2 + O; \quad O + O_3 = 2O_2 \quad \text{sau} \quad 2O_3 + h\nu = 3O_2$$

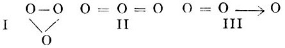
Deci randamentul cuantic este 2.

Din densitatea de vapori, G. M. Schwab (1924) a dedus că formula moleculară a ozonului este O_3. Raportul căldurilor specifice este 1,29 în raport cu 1,33 cît corespunde unui gaz triatomic (Th. W. Richarz și Ch. B. Jacobs — 1909). Ozonul gazos posedă o tentă albastră care se intensifică în strat mai gros. A fost lichefiat prin comprimare sub forma unui lichid albastru — indigo (P. C. Hautefeuille și Chappuis — 1880). Ozonul lichid fierbe la —112,5°C. Din variația densității ozonului lichid cu temperatura (1,73 la —192°C) s-au tras concluzii asupra existenței oxozonei O_4 (A. Ladenburg și O. Lehmann — 1906). Răcit cu hidrogen sau heliu lichid, ozonul se solidifică sub forma unor cristale indigo cu punctul de topire — 192,5°C (A. C. Jenkins și F. S. di Paolo — 1956).

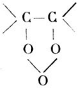
Oxigenul și ozonul lichid prezintă o zonă de demixtiune. Solubilitatea ozonului în apă este apreciabilă (1,5 mg/l la 28°C). În acid sulfuric, acetic, cloracetic este și mai solubil. Ozonul dizolvat se descompune, mai ales în mediu alcalin. Acizii, sărurile neutre, aldehidele acționează ca sta-

bilizatori. Ozonul este diamagnetic. În stare lichidă prezintă o conductibilitate foarte slabă.

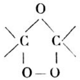
S-a ezitat multă vreme între o formulă ciclică I şi una liniară cerută de regula lui Pauli (II) care se scrie astăzi ca (III) :



În favoarea formei I s-au invocat reacţiile de oxidare în care se utilizează toţi cei trei atomi de oxigen şi structura ozonidelor :



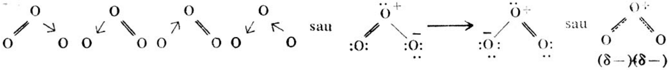
Pentru ozonide se poate da şi o altă formulare :



Formula III este susţinută de modul de formare a ozonului $O_2 + O \rightleftarrows O_3$, de analogia cu dioxidul de sulf $O \leftarrow S = O$ şi de faptul că rezonanţa între două formule de tip III : $O \leftarrow O = O \leftrightarrow O = O \rightarrow O$ stabilizează molecula. Formula ciclică este în dezacord cu energia de formare pornind de la O_2. S-au atribuit ozonului chiar formulele : $O \rightarrow O \rightarrow O$ şi $O \leftarrow O \leftarrow O$ (L. P a u l i n g).

Legătura atomilor de oxigen în molecula de ozon poate fi considerată că se datoreşte celor două legături σ şi o legătură π delocalizată ce aparţine tuturor celor trei atomi. Spectrele în infraroşu şi C. V. Raman sînt incompatibile cu structura liniară $O = O = O$ şi cu cea de triunghi echilateral. Se admite astăzi un model triunghiular isoscel deschis. Spectrele de microunde (R. F. T r a m b a r u l o, S. N. G h o s h, C. A. J r. B u r r u s şi W. G o r d y — 1953) au dat unghiul de 116°40' şi momentul de dipol $\mu = 0{,}53$ D, iar lungimea legăturilor de 1,276 Å.

Configuraţia electronică a ozonului este destul de imprecisă. S-a sugerat o rezonanţă între patru structuri (W. J r. S h a n d şi R. A. S p u r r — 1943) sau între două structuri (G. M. P h i l l i p s, J. G. H u n t e r şi L. E. S u t t o n — 1945) :



Din studiile teoretice pot fi citate cele ale lui A. D. W a l s h (1953) și I. F i s c h e r-H j a l m a r s (1955) care sînt în acord cu rezultatele ultimelor determinări asupra structurii ozonului.

Proprietăți chimice. Ozonul este unul dintre oxidanții cei mai energici. Sistemul redox realizat în mediu acid :

$$O_3 + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows O_2 + H_2O$$

posedă un potențial normal de 1,90 V la *p*H zero. Mecanismul oxidării cu ajutorul ozonului se poate înțelege pe baza următoarelor reacții de descompunere a acestuia :

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 \; n = 0 ;\; O_3 \longrightarrow O_2 + O \; n = 1 ;\; O_3 = 3O \; n = 3$$

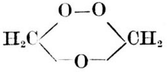
Coeficientul de utilizare n (E. B r i n e r — 1948) este variabil. În general se utilizează fie numai un atom de oxigen, fie întreaga moleculă de ozon. Uneori, ozonul are numai un efect catalitic favorizînd acțiunea oxigenului care îl însoțește. Un exemplu din primul caz, se referă la reacția de dozare a ozonului cu iodura de potasiu în soluție diluată și neutră :

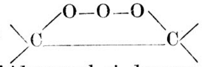
$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

Dacă concentrația soluției este prea mare, atunci iodul pus în libertate acționează imediat asupra hidroxidului de potasiu formîndu-se iodură și iodat de potasiu.

În al doilea caz, ozonoliza corespunde formării ozonidelor. În cazul oxidării etilenei apare ca un compus intermediar peroxidul de dioximetilen care se descompune în acid formic și hidrogen :

$$(C_2H_4)O_3 + H_2O = \underset{\displaystyle OH}{H_2\overset{}{C}} - O - O - \underset{\displaystyle OH}{CH_2} = 2HCOOH + H_2$$

Aceasta permite să se formuleze o ozonidă ca :  și

nu ca :  (H. S t a u d i n g e r — 1925). Ozonul oxidează hidrogenul și descompune apa oxigenată în prezența apei drept catalizator :

$$O_3 + H_2 = O_2 + H_2O$$

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

Ozonul reacționează cu clorul în fază gazoasă formînd Cl_2O_6, Cl_2O_7, cu bromul formînd $(Br_3O_8)_n$ și pune în libertate halogenii din acizii clorhidric, bromhidric și iodhidric :

$$O_3 + 2HBr = Br_2 + H_2O + O_2$$

$$2HCl + O_3 = Cl_2 + H_2O + O_2$$

Iodul poate fi oxidat nu numai la iodat de iod, ci în prezența apei, și la acid iodic :

$$2I_2 + 9O_3 = I(IO_3)_3 + 9O_2$$

$$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$$

În soluție alcalină ozonul reacționează cu iodura de potasiu, formînd iodat de potasiu :

$$KI + O_3 = KIO_3$$

Sulful este oxidat, cu luminiscență, la anhidridă sulfuroasă sau la acid sulfuric dacă reacția se execută în prezența apei. Hidrogenul sulfurat este oxidat la acid sulfuric, sulfurile la sulfați, iar acidul sulfuros și sulfiții sînt oxidați la acid sulfuric și respectiv sulfați :

$$H_2S + 4O_3 = H_2SO_4 + 4O_2;$$

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

Azotul nu este atacat de ozon decît prin acțiunea scînteilor electrice, a radiațiilor ultraviolete sau la temperatură ceva mai înaltă. Oxizii de azot sînt transformați în oxizi superiori :

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

$$2NO + 3O_3 = N_2O_5 + 3O_2$$

Toți derivații halogenați ai azotului reacționează cu ozonul. În cazul amoniacului se formează un amestec de azotit și azotat. Formarea azotatului poate fi interpretată astfel (L. Carius — 1874) :

$$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4O_2$$

$$NH_4NO_2 + H_2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$$

Aerul ozonizat 10% acționează asupra azidelor alcaline formînd un lichid roșu, care prin încălzire degajă oxigen, azot și oxid de diazot. Aceste fapte au fost interpretate în sensul formării unui acid peroxiazotos (K. Gleu și E. Roell — 1929) :

$$N_3H + O_3 = O{=}N{-}O{-}O{-}H + N_2$$

Fosforul, arsenul, selenul și telurul sînt oxidați la pentaoxizi, respectiv la dioxizi. În prezența apei, pentaoxizii formează acizii respectivi. Trioxizii sînt tansformați în pentaoxizi :

$$As_2O_3 + 2O_3 = As_2O_5 + 2O_2$$

Hidrogenul fosforat, arseniat și antimoniat sînt oxidați chiar la —90°C (ultimul cu explozie). Acidul arsenos este oxidat la acid arsenic :

$$H_3AsO_3 + O_3 = H_3AsO_4 + O_2$$

Triclorura de fosfor formează cu ozonul oxiclorură, tribromura este transformată în pentabromură și trioxid de difosfor. Triclorura de arsen se transformă în trioxid de diarsen punînd clorul în libertate :

$$5PBr_3 + 3O_3 = P_2O_3 + 3PBr_5 + 3O_2$$

$$2AsCl_3 + 3O_3 = As_2O_3 + 3Cl_2 + 3O_2$$

Carbonul descompune catalitic ozonul. Chiar oxidul de carbon este oxidat foarte lent în dioxid de carbon.

Ozonul umed atacă toate metalele cu excepția celor din mina de platină avînd rolul de depolarizator catodic. Metalele alcaline în amoniac lichid ca și hidoxizii, la rece, formează compuși oxigenați roșii, care prin hidroliză dau apă oxigenată și prin piroliză degajă oxigen. Acești compuși au fost priviți ca săruri ale acidului ozonic ipotetic $O{=}O\langle{}^{OH}_{OH}$. S-a anunțat prepararea unor oxizi paramagnetici NaO_3, KO_3, CsO_3 (T. P. W h a l e y și J. K l e i n b e r g — 1951) în care s-a sugerat existența ionului O_3^- analog ionului N_3^-. În cazul argintului s-au putut pune în evidență oxizii Ag_2O, Ag_2O_2 și Ag_2O_3.

Sulfurile de nichel, cobalt, mangan, paladiu sînt transformate în acid sulfuric și dioxizi, iar cele de plumb, zinc, cadmiu, cupru, argint în sulfați. Sărurile complexe ale argintului monovalent sînt oxidate la argint divalent (A. M a l a g u t i — 1950). Sărurile mercurului (I), taliului (I), staniului (II), fierului (II) sînt oxidate la treptele superioare de valență :

$$3SnCl_2 + 6HCl + O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O$$

Pentru sărurile mercurului și taliului monovalent se pot scrie reacțiile :

$$2HgNO_3 + O_3 = HgO + Hg(NO_3)_2 + O_2$$

$$2TlOH + 2O_3 = Tl_2O_3 + H_2O + 2O_2$$

Hexacianoferatul (II) de potasiu este oxidat la hexacianoferatul (III) de potasiu :

$$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O + O_3 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + O_2$$

Sărurile de plumb (II) sînt oxidate la dioxid de plumb, cele de mangan (II) la permanganat. Sărurile de crom (III) și fier (III) în mediu alcalin sînt oxidate la cromați și respectiv la ferați :

$$Fe_2O_3 + O_3 + 2H_2O = 2H_2FeO_4$$

Ozonul oxidează soluțiile sărurilor de paladiu simple sau complexe în soluție alcalină la dioxid de paladiu :

$$H_2PdCl_4 + 3H_2O + O_3 = Pd(OH)_4 + 4HCl + O_2$$

Pe această bază se prepară o hîrtie, test pentru recunoaşterea ozonului. Un amestec de oxigen şi ozon (3,5%) în domeniul de pH 1,8–2,5 oxidează cantitativ sărurile de cobalt (II) la cobalt (III) :

$$2CoSO_4 + H_2SO_4 + O_3 = Co_2(SO_4)_3 + H_2O + O_2$$

$$Co_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Co(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

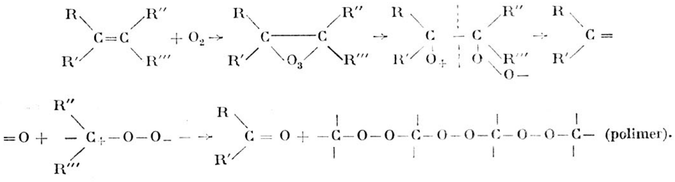
În reacţiile de mai sus, prin descompunerea ozonului, numai un singur atom reacţionează, restul degajîndu-se ca moleculă de oxigen. Există şi reacţii în care reacţionează întreaga cantitate de oxigen. Astfel, dioxidul de sulf este oxidat la trioxid, hidrogenul sulfurat la acid sulfuros confrom reacţiilcr :

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$$

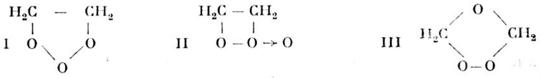
$$H_2S + O_3 = H_2SO_3$$

Cea mai mare parte a substanţelor organice sînt oxidate fie formîndu-se ozonide (C. D. H a r r i e s 1912–1917), fie ozonul avînd un rol catalitic şi oxigenul avînd rolul de oxidant. Bucăţi de vată îmbibate cu alcool, eter sau ulei de terebentină, introduse într-un amestec de oxigen şi ozon se aprind imediat. Ozonul decolorează indigoul, turnesolul, distruge grăsimile care din această cauză nu pot fi întrebuinţate la ungerea robinetelor din ozonizatoare.

Mecanismul de fixare a ozonului la dubla legătură a unui compus organic este neclar. Se admite fixarea la dubla legătură într-o primă etapă urmată fie de o rupere a legăturii simple cu polimerizarea compuşilor, fie de o rearanjare :



Rearanjarea furnizează o „ozonidă adevărată" care s-a formulat în cel puţin trei feluri :



După E. B r i n e r (1929) formula III a lui H. S t a u d i n g e r (1925) se verifică bine în seria aromatică. Hidroliza acesteia duce la formarea

unui peroxid care evoluează formîndu-se apă oxigenată şi două cetone sau aldehide sau un acid şi o cetonă, sau două aldehide şi doi acizi, sau în sfîrşit doi acizi cu degajare de hidrogen, după cum unii radicali sînt înlocuiţi cu hidrogen. Primele ozonide au fost obţinute de J. L. S o r e t (1866—1868). Cu o experienţă celebră el a stabilit formula ozonului.

Ozonidele se pot prepara prin acţiunea unui curent de oxigen ozonizat asupra substanţelor dizolvate într-un dizolvant pe care ozonul nu îl atacă. Ozonidele sînt nişte uleiuri incolore sau verzi deschis, cu miros rău, foarte instabile.

Apa cu gheaţă le descompune rupîndu-se dubla legătură. Recunoaşterea substanţelor formate permite să se stabilească locul dublei legături. Formarea şi distrugerea ozonidelor este o metodă foarte importantă pentru studiul şi fixarea locului dublelor legături în compuşii organici şi în special în uleiuri. Pe lîngă ozonidele etilenice s-au cercetat cele formate cu hidrocarburile policiclice aromatice din seria fenchenului, octalinei etc.

O moleculă de ozon se adiţionează şi la legătura acetilenică. Cinetica ozonizării permite să se distingă dubla legătură de tripla legătură. În toate cazurile de oxidare a substanţelor organice nesaturate s-a constatat că se fixează întreaga moleculă de ozon. Mecanismul adiţiei ozonului la tripla legătură este şi mai puţin cunoscut.

Metanul formează cu ozonul formaldehidă şi acid formic. Nitroglicerina, dinamita, clorura şi iodura de azot explodează în ozon. Materia colorantă a sîngelui ca şi albuminele sînt distruse. Cauciucul fiind un compus nesaturat formează ozonide. Ca urmare a descompunerii acestora, cauciucul se degradează. Aceasta înseamnă că întocmai ca şi pluta nu este indicat pentru lucrările cu ozon (P. C h o v i n — 1945).

Proprietăţi fiziologice. Atacînd substanţele organice ozonul are un rol toxic şi dezinfectant. Poate fi recunoscut prin miros, cînd concentraţia sa într-un centimetru cub este 10^{-6} în volume, însă deoarece pragul toxicităţii este 0,1mg/m^3, mirosul nu reprezintă un mijloc de detecţie suficient. Numeroase microorganisme nu rezistă ozonului. Asupra unor insecte şi animale mici acţionează ca o otravă respiratorie. Vitaminele, materia colorantă a sîngelui, albuminele sînt distruse iar unii compuşi cancerigeni îşi micşorează activitatea.

Recunoaştere şi determinare. Reacţia cea mai specifică este înnegrirea unei foiţe de argint (W. M a n c h o t — 1909). Colorează în violet deschis o soluţie alcoolică de tetrametil-di-*p*-diamino-difenilmetan.

Metoda cea mai comodă pentru determinarea cantitativă a ozonului se bazează pe reacţia cu iodura de potasiu :

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

Natural, nu trebuie să existe şi alte substanţe oxidante ca de exemplu clorul şi oxidul de azot, deoarece şi acestea dau aceeaşi reacţie.

Toţi oxidanţii albăstresc o hîrtie cu iodură de potasiu amidonată şi numai oxigenul şi apa oxigenată colorează fenolftaleina în violet. Apa oxi-

genată reduce permanganatul spre deosebire de ozon. Acesta colorează benzidina în brun. Poate fi recunoscut cu o hîrtie impregnată cu hidroxid de taliu (I) care se îmbrunează :

$$2TlOH + 2O_3 = Tl_2O_3 + H_2O + 2O_2$$

Înainte de dozare, ozonul trebuie acumulat prin barbotare în apă, prin absorbție pe gel de silice, sau într-un mediu reducător ca benzaldehida. Pe oxidarea leucoderivatului fluoresceinei se bazează o metodă de determinare colorimetrică (L. Benoist — 1919).

Întrebuințări. Ozonul se folosește ca dezinfectant. Se utilizează la purificarea aerului, la asanarea spațiilor închise (biblioteci, teatre etc.), întrucît face să dispară mirosul urît și să distrugă microorganismele. El nu atacă oxidul de carbon și este nociv pentru manipulanți. Fiind un germicid se folosește în terapeutică, în chirurgie, în arta dentară.

Se folosește la purificarea apei alimentare (însă clorul este mai ieftin), la asanarea piscinelor, la distrugerea fenolilor și a cianurilor din apele reziduale industriale. Se folosește în industria alimentară asociat cu congelarea, pentru conservarea fructelor, legumelor, laptelui, brînzei, peștelui, cărnii, ouălor. Este favorabil unor fermentații.

Ozonul se folosește la finisarea și albirea fibrelor textile, animale, vegetale și artificiale, la decolorarea pastei de hîrtie, de amidon, de zahăr. Servește la purificarea uleiurilor minerale și a derivaților respectivi. Intervine în fabricarea parfumurilor, a camforului. Benzozonidele sînt explozive.

Distrugerea insectelor, tratarea bolilor tutunului, fermentarea gunoiului, îmbătrînirea lemnului (rășinile se solidifică analog unei expuneri îndelungate la aer), a vinului, a alcoolului, a coniacului se face cu ajutorul ozonului. În chimia anorganică se utilizează în metalurgia cuprului, prepararea sărurilor de argint divalent, purificarea argilelor, tratarea plăcilor fotografice pentru a le accelera developarea. Se folosește în chimia analitică pentru a oxida sărurile manganului divalent la permanganat, cele ale ceriului trivalent la tetravalent (H. H. Willard și L. L. Jr. Merritt — 1942) etc.

APA OXIGENATĂ

Dioxidul de dihidrogen sau apa oxigenată a fost descoperită de L. J. Thénard în anul 1818, prin acțiunea diferiților acizi asupra peroxidului de bariu. A fost observat și de H. Davy și J. L. Gay Lussac în lucrările lor. Otto Maass (1924) a putut obține apă oxigenată pură. L. J. Thénard o obținuse cu o puritate de circa 95%. C. F. Schönbein i-a dat numele de antozon, deoarece este descompusă de ozon. Din anul 1938 producția de apă oxigenată crește continuu, mai ales ca urmare a utilizării sale în cel de-al doilea război mondial ca agent propulsor al rachetelor. P. A. Giuère (1954) a preparat-o în stare de puritate 99,97%.

După primul război mondial s-a pus la punct prepararea sa electrolitică. J. Fr. Böttger (1878) a preparat-o prin sinteză directă, metodă pusă la punct mult mai tîrziu.

Stare naturală. Apa oxigenată se găseşte în cantităţi foarte mici în straturile joase ale atmosferei şi de aceea precipitaţiile atmosferice conţin şi ele apă oxigenată (20 mg la 100 kg apă de ploaie şi zăpadă). Fără îndoială este vorba de o fotosinteză.

Apa oxigenată mai rezultă prin oxidarea lentă a unor substanţe organice şi anorganice. A. Bach (1893) admite că atunci cînd clorofila plantelor reacţionează cu dioxidul de carbon şi apa în prezenţa luminii solare se formează formaldehidă şi acid peroxicarbonic care se descompune la rîndul său în dioxid de carbon şi apă oxigentă. Nici aceasta nu este stabilă şi se descompune în apă şi oxigen :

$$3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O$$

$$H_2CO_4 = CO_2 + H_2O_2$$

Unii cercetători au mai semnalat-o în sărurile vegetale, în seva unor plante, în lichide animale şi în tumori.

Se formează tranzitoriu într-o serie de procese, ca de exemplu la arderea hidrogenului în oxigen. Deviind flacăra suflătorului oxihidric pe un bloc de gheaţă s-a putut decela în apa formată apă oxigenată în proporţie de maximum 0,4%, ceea ce corespunde randamentului teoretic pentru o reacţie endotermă :

$$H_2O + 1/2O_2 \rightleftarrows H_2O_2$$

Preparare. Apa oxigenată se prepară pornind de la peroxizi, pe cale electrolitică sau prin oxidoreducerea chinonelor. Încercările de sinteză directă sau cele de combustie parţială a hidrocarburilor nu au putut fi încă industrializate.

Reacţii de formare. În general, apa oxigenată se formează în toate reacţiile în care iau naştere atomi liberi de hidrogen, care reacţionează apoi cu moleculele de oxigen :

$$2H + O_2 = H_2O_2$$

Această reacţie are loc şi la temperatura aerului lichid. În aceste condiţii se formează un compus cu aceeaşi formulă ca şi apa oxigenată, dar cu proprietăţi diferite, care se transformă la —115°C în apă oxigenată obişnuită, descompunîndu-se parţial (P. Harteck — 1932). La temperatură mai înaltă se formează numai apă.

Se formează, de asemenea, apă oxigenată cînd se îndreaptă un curent de oxigen asupra catodului, în cursul unei electrolize a acidului sulfuric diluat cu catod de aur amalgamat. Procesul primar la catod constă în formarea hidrogenului atomic. Astfel, electrolizînd o soluţie de H_2SO_4 1% cu electrozi de aur amalgamaţi, C. Fischer şi O. Priese, injectînd

un curent de oxigen de 100 atm, au obținut o soluție de apă oxigenată cu concentrația 2,7% (randament 83%).

Prin acțiunea descărcărilor electrice întunecoase într-un ozonizator asupra unui amestec de hidrogen și oxigen (W. Nernst — 1905) se formează cantități mici de apă oxigenată. Molecula de hidrogen se disociază în atomi liberi și reacționează cu oxigenul (F. Fischer și O. Ringe — 1908).

Supunînd amestecul de hidrogen și oxigen radiațiilor ultraviolete sau prin acțiunea altor radiații ionizante ca raze X, raze γ sau electroni asupra soluțiilor apoase cu oxigen dizolvat, rezultă cantități mici de apă oxigenată.

Apa oxigenată se mai formează cînd acționează oxigenul asupra buretelui de paladiu încărcat cu hidrogen. Se știe că în aceste condiții hidrogenul se găsește dizolvat în paladiu ca hidrogen atomic.

Există o serie de oxidări lente în care se formează apa oxigenată. Astfel, la oxidarea lentă a metalelor (Zn, Mg, Sn, Pb, Ag, Al, Ni etc.), la oxidarea lentă a unor compuși organici (eter, alcool amilic, acid oxalic etc.) sau în procese de oxidări enzimatice se formează apă oxigenată. Oxigenul reacționează cu hidrogenul pus în libertate de substanțele organice în procese de autooxidare. Asemenea reacții de autooxidare au loc sub influența unor catalizatori organici numiți oxidaze, care fac parte din clasa enzimelor. Astfel, acțiunea antibiotică a penicilinei B se datorește formării enzimatice a apei oxigenate în prezență de glucoză și oxigen (D. Keilin, E. F. Hartree — 1948).

Reacția între oxigen și apă :

$$H_2O + 1/2O_2 \rightleftarrows H_2O_2$$

este puțin probabil să se producă cu un randament apreciabil, deoarece entalpiile și entalpiile libere la 25°C sînt 25,27 și 29,42 kcal, iar la 1500°C, 26,11 și 45,83 kcal. Utilizarea în acest sens a tubului cald-rece al lui H. St. C. Deville de către W. Nernst (1905) arată că pînă la 2500°C randamentul este infim. Recent se preconizează temperaturi de circa 3500—4000°C (E. Kouzmine — 1948).

Cu un randament foarte mic se formează prin acțiunea vibrațiilor ultrasonore de 9 kcicli.s^{-1} asupra unui amestec de apă ce conține aer, oxigen, un alt gaz și iodură de potasiu.

Reacția de sinteză fotochimică (A. Coehn și G. Grote—1912) a fost studiată în prezența unei serii de catalizatori. Prin iradiere cu lumină ultravioletă ($\lambda = 2700$ Å) a unui amestec de oxigen și hidrogen ce conține vapori de mercur se formează apă oxigenată. Atomii de mercur absorb energia corespunzătoare frecvenței liniei de rezonanță a mercurului (λ=2537 Å). Atomii de mercur excitați cedează energia absorbită moleculei de hidrogen care se disociază în atomi și aceștia reacționează cu oxigenul molecular formînd apa oxigenată. Corespunzător legii lui A. Einstein, pentru o cuantă de lumină absorbită rezultă o moleculă de apă oxi-

genată (F l a n k e n b u r g e r la I. G. Farben 1939 — 1945). Randamentul este bun însă prețul apei oxigenate astfel obținută este ridicat.

Arzînd un amestec de hidrocarburi (butan, izobutan, propan etc.) și aer încălzit în prealabil la 400—500°C într-un cuptor ai cărui pereți sînt menținuți la 200°C se formează produși de oxidare ai hidrocarburilor și apă oxigenată. În acest caz este greu de separat apa oxigenată.

Electrolizînd într-un voltametru soluții saline apoase cu ajutorul scînteilor electrice, la polul pozitiv are loc o dezvoltare abundentă de apă oxigenată, datorită reacției :

$$2OH = H_2O_2$$

care se dezvoltă pe anod exact în locul în care scînteia electrică îl atinge (P. J o l i b o i s — 1945). Radicalii OH rezultă din electroliza și disocierea apei.

Acțiunea acizilor asupra peroxizilor. În industrie se utilizează peroxidul de bariu și acid sulfuric, acid clorhidric sau acid fosforic singuri sau în amestec :

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Peroxidul de bariu trebuie să fie foarte pur (urme de metale grele descompun apa oxigenată), pentru ca sulfatul de bariu să fie pur și să poată fi utilizat ca pigment alb fix în pictură. Apa oxigenată obținută este diluată (10—12% vol).

Practic, peroxidul de bariu este atacat de acidul sulfuric diluat (20%) în prezența unei cantități mici de acid clorhidric care scurtează timpul de atac. Pe ordonată este trecută cantitatea de apă oxigenată exprimată în cm³ de permanganat de potasiu descompuși la dozare (fig. 93). Tratarea se efectuează în vase de lemn căptușite cu plumb sau staniu. Temperatura trebuie menținută la 25°C. În aceste condiții, peroxidul de bariu este atacat în proporție de 95%. Sulfatul de bariu se filtrează prin filtrul presă cu cadre de lemn. Se obține o soluție 3—6% H_2O_2. Prin distilare se obține o concentrație de 30—40%. Soluția comercială curentă de 30% se numește perhidrol. Oxidul de bariu se poate prepara prin descompunerea termică a carbonatului de bariu (W. C. S c h u m b — 1955).

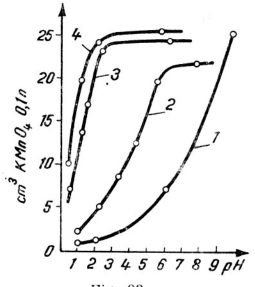


Fig. 93

Folosirea acidului fosforic prezintă avantajul că fosfatul de bariu este cristalin, ușor filtrabil, antrenează sărurile ce descompun apa oxigenată (Al, Mn, Fe) și permite obținerea unei soluții mai concentrate de apă oxigenată. Acidul fosforic în exces este stabilizator pentru apa oxigenată. Cu acid sulfuric, fosfatul de bariu este transformat în alb fix.

În locul peroxidului de bariu se poate utiliza peroxidul de sodiu, de potasiu, peroxidisulfații, peroxicarbonații, peroxiborații :

$$NaBO_3 + H_2O \rightleftarrows NaBO_2 + H_2O_2$$

$$BaC_2O_6 + H_2O = BaCO_3 + CO_2 + H_2O_2$$

Dioxizii de mangan și de plumb nu reacționează. Prin cercetarea cristalelor cu raze X s-a dovedit că în peroxizii adevărați ai metalelor alcaline și acalino-pămîntoase, cei doi atomi de oxigen sînt legați între ei sub forma ionului de peroxid O_2^{2-}, în timp ce dioxizii corespund unor metale tetravalente și conțin ioni de oxigen :

$$Ba^{2+} [:\ddot{\underset{..}{O}} - \ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-} \qquad Mn^{4+}\ 2O^{2-}$$

Pentru obținerea apei oxigenate din peroxizi au fost folosiți și alți acizi și anume : acidul tartric, hexafluorosilicic, fluorhidric și arsenic :

$$Na_2O_2 + 2HF = 2NaF + H_2O_2$$

Fluorura de sodiu formată este utilizată pentru a împiedica fermentațiile sau pentru a prepara criolita.

Metoda electrolitică. Astăzi metoda electrolitică este cea mai utilizată. O serie de cercetători au crezut că acțiunea oxidantă a regiunii anodice în timpul electrolizei apei acidulate cu acid sulfuric se datorește apei oxigenate, însă M. Berthelot (1878)a arătat că este vorba de formarea acidului peroxidisulfuric. Nu se poate prepara apa oxigenată prin oxidarea anodică a apei din cauza a două reacții competitive cu viteze care favorizează descompunerea ei :

$$2OH^- = H_2O_2 + 2e \qquad E_0 = -1{,}76\ V$$

$$H_2O_2 = 2H^+ + O_2 + 2e \qquad E_0 = -0{,}69\ V$$

Apa oxigenată se prepară folosind acidul peroxidisulfuric sau un peroxidisulfat format intermdiar (Weissenstein — 1908). La contactul cu anodul au loc următoarele reacții : degajare de oxigen, descărcarea ionilor HO^-, transformarea acidului sulfuric în peroxidisulfuric, formarea și descompunerea acidului lui H. Caro :

$$4HO^- = O_2 + 2H_2O + 4e;\ 2HO^- = H_2O + 2e + O;\ 2HSO_4^- + O + H_2O =$$

$$= H_2S_2O_8 + 2HO^- \quad 2O = O_2 \quad SO_5^{2-} + O = SO_4^{2-} + 1/2O_2$$

În interiorul electrolitului, acidul peroxidisulfuric și acidul lui Caro hidrolizează. Acesta din urmă este descompus de apa oxigenată :

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4 \quad H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + O_2 + H_2O$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2 \quad H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + 1/2\ O_2$$

Condițiile electrolizei trebuie să favorizeze unele din aceste reacții ca electroliza să se producă cu randament în apă oxigenată. Pentru ca hidrogenul să se poată degaja fără supratensiune se folosește ca anod platina la potențial de 2 V. Catodul trebuie să reziste acidului sulfuric (Pb). Spre a evita o reducere catodică se folosește o diafragmă (Al, Sn). Baia trebuie răcită. Se utilizează acid sulfuric de densitate 1,3—1,45, o densitate de curent de circa 50—500 A/dm², temperatura între 5 și 8°C cu anod răcit în interior. Se adaugă electroliți care să micșoreze hidroliza acidului lui Caro (HCl, HF, HBr, la care se adaugă alte săruri ca cianuri etc.), și să mărească potențialul anodic.

Electroliza sulfaților mărește randamentul și în special a sulfatului de amoniu care este mai solubil (soluție 40%). Se utilizează sulfat acid de amoniu spre a evita reacția secundară prin care se pierde electrolit :

$$2(NH_4)_2 SO_4 + O_{anod} = (NH_4)_2 S_2O_8 + 2NH_3 + H_2O$$

sau

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 - 2e = (NH_4)_2 S_2O_8 + 2H^+$$

Lucrînd cu catod de grafit înconjurat de o diafragmă de azbest se obține un randament de 85% fără a se lua precauții pentru menținerea unei anumite temperaturi. Electrolitul se recuperează pe baza reacției :

$$(NH_4)_2 S_2O_8 + 2KHSO_4 = (NH_4)_2 SO_4 + H_2SO_4 + K_2S_2O_8$$

Totodată peroxidisulfatul de potasiu este puțin solubil și se separă. Încălzind peroxidisulfatul de potasiu și injectînd vapori de apă în prezența acidului sulfuric se obține apă oxigenată :

$$K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2KHSO_4 + H_2O_2$$

Metoda s-a simplificat preparînd direct peroxidisulfatul de potasiu :

$$2KHSO_4 - 2e = K_2S_2O_8 + 2H^+$$

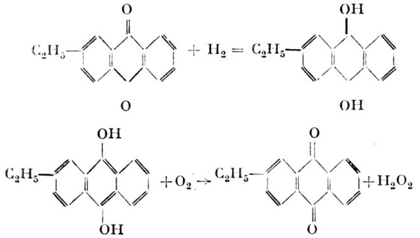
Se poate lucra într-un circuit închis preparînd peroxidisulfat de amoniu și hidrolizîndu-l :

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = 2(NH_4)HSO_4 + H_2O_2$$

Sulfatul acid de amoniu se introduce din nou în circuit. Se obține curent o soluție de 30% H_2O_2.

Oxidoreducerea chinonelor. Procedeul constă în hidrogenarea catalitică a etilantrachinonei la chinhidronă și apoi oxidarea acesteia în chinonă și apă oxigenată (J. H. W a l t o n și G. W. F i l s o n — 1932). Reducerea se face în prezența nichelului Raney. Oxidarea are loc cu oxigen în mediu

de azot. Reacțiile au loc în dizolvanți organici. Procedeul a fost pus la punct în Germania (Oppau) între anii 1939—1945 :



Etil-2-antrachinona este oxidată la 15°C de aer. Aceasta este solubilă în benzen. Antrachinona este greu solubilă. Se lucrează cu un amestec de benzen și alcooli, în care ambele substanțe sînt solubile. Rezultatul final al reacțiilor este cel al combinării unei molecule de hidrogen cu una de oxigen :

$$H_2 + O_2 = H_2O_2 \qquad \Delta H = -45 \text{ kcal}$$

Trebuie luate măsuri de precauție, întrucît peroxizii organici care se formează sînt explozivi. Soluția se spală cu apă în contracurent pentru a extrage apa oxigenată. Se obține o soluție 20% H_2O_2. Randamentul de extracție este 97%. Soluția de chinonă prelucrată intră din nou în circuit (U. Kopsch — 1953).

Concentrarea și purificarea apei oxigenate. Diagrama sistemului apă — apă oxigenată arată că volatilitatea apei și a apei oxigenate este destul de diferită, ceea ce face posibilă o concentrare prin distilare (fig. 94). Presiunea de vapori a apei oxigenate este mai mică decît a apei în condiții de presiune și temperatură egale. Prin concentrare în apa oxigenată se concentrează și impuritățile nevolatile. Se utilizează o presiune de distilare de 50 mm Hg și materiale de ceramică, cuarț, aliaj Fe—Cr—Ni polizate. Coloanele sînt umplute cu inele F. Raschig din aceleași substanțe. Introducînd o cantitate mică de fosfat de amoniu (100 mg/l) ca stabilizator se obține ușor concentrația 99%.

S-a utilizat metoda formării unui precipitat coloidal în soluția apei oxigenate care absoarbe impuritățile (oxid stanic). Se pot electroliza impuritățile de metale grele sau se pot reține acestea trecînd apa oxigenată printr-o rășină schimbătoare.

Apa se separă prin cristalizare fracționată, transformînd apa oxigenată într-un monocristal.

Apa oxigenată concentrată este un exploziv, mai ales în contact cu metalele. Se livrează astăzi în soluții de concentrație 80—90%.

C o n s e r v a r e a a p e i o x i g e n a t e. Pentru conservarea apei oxigenate se recomandă aluminiul care se pasivează în contact cu apa oxigenată, tantalul, sticlele cu bază de borosilicat, polietilena, teflonul policlorura de vinil. Sub formă solidă poate fi conservată prin absorbție pe uree și acid boric, tetraborat de sodiu etc.

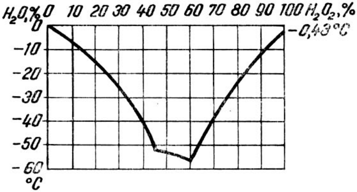


Fig. 94

Proprietăți fizice. Apa oxigenată pură se prezintă la temperatura obișnuită ca un lichid vîscos, incolor în strat subțire și albăstrui în strat mai gros.

Căldura de formare a apei oxigenate din elemente este negativă și pornind de la apă căldura de reacție este pozitivă :

$$O_2 + H_2 = H_2O_2 \qquad \Delta H = -33{,}59 \text{ kcal (gaz)}$$

$$H_2O + 1/2O_2 \rightleftarrows H_2O_2 \qquad \Delta H = 23{,}17 \text{ kcal (soluție)}$$

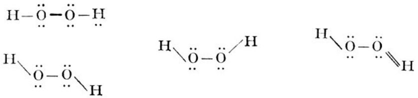
Deci apa oxigenată se găsește în stare de instabilitate chimică în raport cu apa la temperatura ambiantă și se descompune spontan mai mult sau mai puțin lent în apă și oxigen. Aceasta explică faptul că nu se pot obține

Tabelul 53. **Proprietățile fizice ale apei oxigenate**

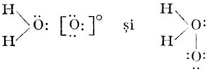
Proprietatea	Valoarea
Densitatea la -20°C, $g \cdot cm^{-3}$	1,71
Densitatea la 0°C, $g \cdot cm^{-3}$	1,4709
Punctul de topire, °C	$-0{,}43$
Punctul de fierbere, °C	150,2
Temperatura critică°C	459
Indicele de refracție la 25°C, n_D	1,4067
Constanta dielectrică la 20°C, ε	73,2
Momentul de dipol, D	2,1
Conductivitatea, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$
Potențialele standard, V:	
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e$	0,693
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e$	$-1{,}76$

pe cale chimică decît soluţii diluate, că trebuie să se lucreze la o temperatură joasă şi că apa oxigenată este un agent oxidant foarte energic. Punctul de fierbere (tabelul 53) al apei oxigenate nu se măsoară direct, deoarece ea se descompune începînd de la circa 90°C. Apa oxigenată este diamagnetică.

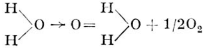
Structura apei oxigenate a fost multă vreme studiată. Au fost propuse structuri de tip *A* :



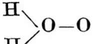
dintre care primele în trei plane şi ultima în două plane ; şi structuri de tip *B* :



dintre care a doua în două plane. Descompunerea apei oxigenate pledează pentru o structură de tip *B* :



Peroxizii organici nu formează eteri şi alcooli, ceea ce indică formule de tip *A*. Proprietăţile constitutive ca : refracţia moleculară, parachorul, susceptibilitatea magnetică, momentul de dipol au fost interpretate în favoarea formulelor de tip *B*, iar rotaţia magnetică şi susceptibilitatea magnetică în favoarea celor de tip *A*. Consideraţii teoretice au eliminat formulele de tip *B* întrucît s-a calculat pentru energia legăturii **O—O** valoarea 0,58 kcal/mol (I. A. K a z a r n o v s k i i — 1930). Şi din potenţialul de ionizare se trage concluzia că formula



nu poate să existe (A. J. B. R o b e r t s o n — 1952). Spectrele în infraroşu şi Raman au furnizat datele (W. G. P e n n e y şi G. B. M. S h u t h e r l a n d — 1934) indicate în fig. 95. Unghiul de circa 90° rezultă din faptul că orbitalii π ai oxigenului sînt dirijaţi în această direcţie (E. S p i t a l s k i i, B. A. K o n o v a l o v a — 1930). Valorile exacte s-au calculat din spectru. Nu există rotaţie liberă în jurul legăturii **O—H**.

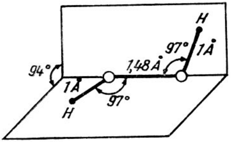


Fig. 95

Apa oxigenată cristalizează în sistemul pătratic. În cristalul de apă oxigenată, distanţa **O—H—O** între atomii de oxigen a două molecule

este 2,78 Å care corespunde la o legătură de hidrogen. Deci în cristal, coeziunea este asigurată prin legături de hidrogen (S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb — 1951). Parachorul, constanta dielectrică, regula lui F. Trouton, entropia de vaporizare de 26,6 cal $\cdot$grd^{-1} $\cdot$mol^{-1}, diferența între spectrele infraroșii ale lichidului și gazului reflectă o asociere prin legături de hidrogen. Circa 20—30% din legăturile de hidrogen se rup la topire. Energia legăturii de hidrogen este circa 3,8 kcal. În stare gazoasă, apa oxigenată nu este asociată. Soluțiile apoase ale apei oxigenate prezintă proprietăți care nu pot fi calculate din cele ale componenților prin aditivitate. Volumele parțial molare, căldurile specifice nu concordă cu cele calculate prin aditivitate.

Apa oxigenată este un acid slab, a cărui constantă de disociere este $2{,}24 \cdot 10^{-12}$ la 25°C. Avînd în vedere constanta sa dielectrică mare și conductibilitatea sa, este probabil că se ionizează în modul următor :

$$H_2O + H_2O_2 \rightleftarrows [H_3O]^+ + [O_2H]^-$$

Apa oxigenată are putere dizolvantă față de săruri și ionizantă comparabilă cu a apei.

Cu apa, apa oxigenată se amestecă în orice proporție. Apa oxigenată formează cu apa un compus definit $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ (48,57% în H_2O_2) care se topește la —52°C. După cum rezultă din coeficienții de repartiție chinolina este un bun dizolvant (apă oxigenată : chinolină 1 : 0,276). Apa oxigenată este solubilă în alcool, pe cînd cu eterul prezintă un punct de demixtiune la 80°C. Amoniacul se dizolvă în apa oxigenată formînd o combinație $H_2O_2 \cdot NH_3$ care se topește la 24,5°C.

Proprietăți chimice. Proprietățile oxidante ale apei oxigenate sînt foarte puternice și cele reducătoare foarte slabe. Proprietățile oxidante în soluție acidă și respectiv bazică sînt reprezentate de reacțiile :

$$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad E° = -1{,}76 \text{ V}$$

$$3HO^- = HO^- + H_2O_2 + 2e \qquad E° = 0{,}87 \text{ V}$$

iar cele reducătoare în cele două medii, de reacțiile :

$$H_2O_2 = 2H^+ + O_2 + 2e \qquad E° = -0{,}693 \text{ V}$$

$$HO^- + HO_2^- = O_2 + H_2O + 2e \qquad E° = 0{,}084 \text{ V}$$

Apa oxigenată poate fi deci un oxidant atît în mediu acid cît și în mediu bazic. Un exces de apă oxigenată oxidează iodul în acid iodic :

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

Reacționează cu hidracizii conform reacției generale :

$$2HX + H_2O_2 = X_2 + 2H_2O$$

În mediu acid, iodurile sînt oxidate. În mediu alcalin are loc o reducere a iodului. Apa oxigenată transformă arsenul în acid arsenic, borul în acid

boric. Oxidează argintul la oxid de diargint, selenul la dioxid de selen, reniul la heptaoxid de direniu, toriul la heptaoxid de ditoriu, titanul la trioxid de titan şi zincul la oxid de zinc. Apa oxigenată acţionează asupra unor oxizi inferiori transformîndu-i în oxizi superiori ($As_2O_3 \rightarrow As_2O_5$, $Bi_2O_3 \rightarrow Bi_2O_4$), pe cînd cu alţi oxizi formează peroxiacizi sau peroxisăruri :

$$SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$$

Reacţiile cele mai interesante sînt cele cu elementele grupelor IV, V, şi VI principale. Compuşii respectivi sînt coloraţi şi servesc la recunoaşterea apei oxigenate. Astfel, soluţiile de dioxid de titan în acid clorhidric sau acid sulfuric formează cu apa oxigenată o coloraţie galbenă care este atribuită formării unui peroxiacid caracteristic atît pentru apa oxigenată cît şi pentru titan (M. E. Rumpf — 1937) :

$$[Ti(OH)_6]H_2 + H_2O_2 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}(OH)_5 \\ | \\ Ti-O-OH\end{matrix}\right]H_2 + H_2O$$

sau

$$Ti(SO_4)_2 + 4H_2O_2 = Ti(OOH)_4 + 2H_2SO_4$$

Cu oxitriclorura de vanadiu formează un compus roşu cu formula VO_2Cl_3, care este un peroxid, iar cu vanadaţii în soluţie foarte acidă formează peroxivanadaţi roşii ca cireaşa care pot fi extraşi în eter. În soluţie acidă dicromaţii sînt oxidaţi la peroxicromaţi de culoare albastră violetă :

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2O_2 = K_2Cr_2O_{12} + 5H_2O$$

Aceştia pot fi stabilizaţi prin extragere în eter în care coloraţia este mai intensă. Apa oxigenată atacă acidul clorosulfonic formînd acid peroxidisulfuric :

$$2HClSO_3 + H_2O_2 = 2HCl + H_2S_2O_8$$

Apa oxigenată atacă amoniacul cu explozie oxidîndu-l la acid azotos sau acid azotic, atacă hidrogenul sulfurat oxidîndu-l la sulf în soluţie acidă şi acid sulfuric în soluţie alcalină, oxidează hidrogenul seleniat la selen,

$$NH_3 + 3H_2O_2 = HNO_2 + 4H_2O$$

$$H_2S + H_2O_2 = S + 2H_2O$$

arseniţii, seleniţii, sulfiţii, fosfiţii, sînt oxidaţi în soluţii acide la arsenaţi, sulfaţi, selenaţi şi fosfaţi. Acidul azotos este oxidat la acid azotic, acidul sulfuros la acid sulfuric :

$$H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

Apa oxigenată oxidează dioxidul de azot la trioxid de azot, hidrazina la acid azothidric, hidroxilamina la acid azotic :

$$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O_2 = 2HNO_3 + 8H_2O + H_2SO_4$$

Sărurile de staniu (II) sînt oxidate la săruri de staniu (IV), sărurile de ceriu (III) la săruri de ceriu (IV) în mediu alcalin, sărurile de fier (II) la săruri de fier (III) :

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Sulfura de plumb neagră este transformată în sulfat de plumb alb :

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Apa oxigenată atacă metalele alcaline și alcalino-pămîntoase formînd peroxizi. Dizolvă cobaltul, nichelul, aurul.

Există o serie de reacții de oxidare în soluție alcalină. Astfel, de exemplu, sărurile manganului divalent sînt oxidate la $MnO_2 \cdot H_2O$:

$$Mn^{2+} + 2HO^- + H_2O_2 = MnO_2 \cdot H_2O + H_2O$$

Sărurile cromului trivalent sînt oxidate la cromați, sărurile de uranil la peroxiuranați etc.

Apa oxigenată poate îndeplini rolul de reducător în anumite reacții. Astfel, L. J. Thénard (1819) a observat că oxidul de diargint brun este redus de apa oxigenată la metal negru fin divizat :

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

În mod analog sînt reduși oxizii de aur :

$$Au_2O_3 + 3H_2O_2 = 2Au + 3H_2O + 3O_2$$

Dioxidul de plumb este redus la monoxid de plumb :

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$$

În soluție acidă atacă clorul și bromul cu degajare de oxigen și formare de hidracid. În soluție de hidroxid de potasiu apa oxigenată reduce clorura de argint la argint metalic (M. Kleinstück—1918) :

$$2AgCl + H_2O_2 + 2KOH = 2Ag + O_2 + 2KCl + 2H_2O$$

În soluție acidă (H_2SO_4 15%) permanganatul de potasiu este redus de apa oxigenată la sarea manganului divalent, soluția decolorîndu-se. Reacția servește la determinarea volumetrică a celor doi compuși (M. Berthelot — 1880) :

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Tot în soluție acidă, dioxidul de mangan este redus la o sare a manganului divalent :

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

În mod analog apa oxigenată reacţionează ca reducător asupra soluţiilor de clorură de var, hipocloriţi şi hipobromiţi :

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$$

$$KClO + H_2O_2 = KCl + H_2O + O_2$$

$$NaBrO + H_2O_2 = NaBr + H_2O + O_2$$

În soluţie alcalină, hexacianoferatul (III) de potasiu este redus la hexacianoferat (II) de potasiu (E. Lenssen — 1860) :

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2$$

În soluţie acidă, hexacianoferatul (II) de potasiu este oxidat la hexacianoferat (III) de potasiu (M. Prud'homme — 1904) :

$$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH$$

Mecanismul reacţiilor în care este implicată apa oxigenată s-a explicat ţinîndu-se seama de influenţa distribuţiilor electronice, de ruperea legăturilor cu formare de ioni, de procese cu transfer de electroni, de reacţii intermediare în care intervin ioni sau radicali (HO, HO^-, HO_2, O_2H^-) fără ca teoriile să poată prevedea mecanismul sau să clasifice reacţiile fără ambiguitate (M. G. Evans, N. S. Hush, N. Uri — 1962).

Apa oxigenată este un acid dibazic foarte slab. În stare pură nu înroşeşte hîrtia de turnesol. Formează două feluri de săruri, după cum sînt înlocuiţi, unul MHO_2 sau ambii atomi de hidrogen $M_2^IO_2$. În acest sens s-au putut prepara compuşii : NH_4O_2H, $(NH_4)_2O$, KO_2H, NaO_2H.

Apa oxigenată participă la reacţii cu transfer al grupei peroxi :

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 = CaO_2 + 2H_2O$$

Aceste săruri ale apei oxigenate se numesc peroxizi. Ele conţin ionul O_2^{2-}

[Li_2O_2, Na_2O_2, Rb_2O_2, Cs_2O_2, $(NH_4)_2O_2$, CaO_2, SrO_2, BaO_2, $AO_3 \cdot 2H_2O$($A = Ti, Zr, Hf, Th$)]

Ionul O_2^- este conţinut în superoxizi (NaO_2, KO_2, RbO_2, CsO_2) care derivă de la acidul necunoscut HO_2 (A. P. Purma — 1955).

Apa oxigenată formează compuşi de adiţie cu un număr mare de săruri şi din acest punct de vedere se aseamănă cu apa, hidracizii şi amoniacul care au de asemenea o constantă dielectrică mare. În acest sens, în următoarele săruri prezintă o analogie cu apa de cristalizare :

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O_2\,;\; 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2\,;\; Na_2O_2 \cdot 8H_2O_2\,;\; Na_2O_2 \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O\,;$$

$$Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O\,;\; Na_2HPO_4 \cdot H_2O_2\,;\; Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O_2\,;\; K_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$$

Apa oxigenată mai formează combinaţii de adiţie cu unele substanţe organice, dintre care mai importantă este cea cu ureea : $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$. Această substanţă se prezintă în formă cristalină. Compusul stabilizat cu urme de acid citric se cunoaşte în comerţ ca hiperol, perhidrit sau ortizon. Prin dizolvare în apă pune în libertate apă oxigenată.

Apa oxigenată reacţionează cu alcooli polihidroxilici ca : glicolul, glicerina, manita etc., în prezenţa sulfatului de fier divalent, transformîndu-le în aldehide. Acidul oxalic este transformat în dioxid de carbon :

$$C_2O_4H_2 + H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

S-au preparat şi derivaţii organici ai apei oxigenate : $C_2H_5O_2H$ şi $(C_2H_5)_2O$. Aceştia sînt esteri etilici ai apei oxigenate. Peroxidul de etil fiind exploziv a provocat accidente în cazurile în care apa oxigenată se concentra în prealabil prin extragere cu eter.

Descompunerea apei oxigenate. Descompunerea apei oxigenate după reacţia :

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2 \qquad \Delta H = 21{,}7 \text{ kcal}$$

care deranjează conservarea sa şi este utilă pentru producerea oxigenului depinde de natura suprafeţei de contact, de mediul de reacţie, de temperatură, presiune etc. Descompunerea apei oxigenate în fază gazoasă are loc pe pereţi, în fază eterogenă. Pasivînd pereţii cu acid boric poate avea loc o descompunere şi în fază omogenă. Condiţiile experimentale fac să varieze mecanismul de reacţie în limite largi. Descompunerea fiind exotermă tinde să se accelereze de la sine şi poate deveni explozivă dacă apa oxigenată este concentrată. Soluţia diluată este relativ stabilă şi poate fi păstrată.

Acţiunea căldurii şi a luminii accelerează descompunerea apei oxigenate. Explozia apei oxigenate are loc pentru presiuni şi temperaturi bine definite (fig. 96) (D. H. Volman — 1951). Mecanismul exploziei s-a explicat printr-o reacţie în lanţ, în care intervin radicali OH nedetectaţi decît în reacţia fotochimică, însă probabili, deoarece ruperea legăturii peroxidice necesită 53 kcal, pe cînd a legăturii O—H necesită 90 kcal :

$$H_2O_2 = 2OH$$

$$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$$

$$HO_2 + H_2O_2 = OH + H_2O + O_2$$

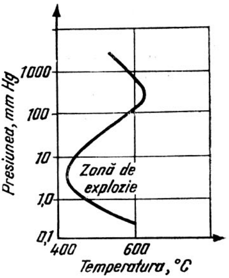


Fig. 96

Reacţia se întrerupe prin recombinarea radicalilor de acelaşi tip sau de tip diferit pe perete cu formare de apă, apă oxigenată şi oxigen.

În fază lichidă, apa oxigenată se descompune termic şi catalitic. Această descompunere a apei oxigenate explică acţiunea catalizatorilor care nu fac altceva decît accelerează descompunerea sa. Ea explică şi proprietăţile oxidante, deoarece descompunerea are loc cu cedare de oxi-

gen şi energie. Ionii metalelor trivalente (Al^{3+}, Fe^{3+} care trebuie eliminaţi la prepararea H_2O_2) şi sărurile hidratate de cupru, cobalt, plumb, mangan (oxilita conţine săruri de cupru) accelerează descompunerea. Plumbul pare a fi catalizatorul cel mai activ. Substanţe ca acidul azotic, acetatul de mangan sînt de asemenea foarte active.

Metalele fin divizate, mai ales în stare coloidală (Pt, Au, Ag) şi unele substanţe organice (sîngele, hemoglobina, hemina, colesterina) activează descompunerea apei oxigenate.

După G. Bredig (1899—1911) un atom gram de platină coloidală diluat la 70 milioane litri poate accelera descompunerea apei oxigenate de circa un milion de ori. Acţiunea platinei coloidale s-a comparat cu cea a fermenţilor organici, motiv pentru care platina coloidală a fost numită ferment anorganic.

Aceasta se datoreşte prezenţei în sînge a unor enzime care din cauza acţiunii de descompunere a apei oxigenate se numesc catalaze. Aceste combinaţii puţin stabile şi în cantităţi mici au în organism un rol asemănător celorlaţi catalizatori. Analogia care se face între catalaze şi platina coloidală reiese din faptul că sînt „otrăvite" de aceleaşi substanţe : HCN, KCN, CO, I_2, H_2S, CS_2, AsH_3, PH_3 etc. Se admite că suprafeţele acestor catalizatori reţin mai uşor aceste otrăvuri, deplasînd de pe suprafaţă substanţele ce urmau a fi catalizate, astfel încît nu mai poate interveni influenţa forţelor de suprafaţă.

Peroxidaza este un ferment care acţionează specific asupra apei oxigenate. Sub acţiunea ei apa oxigenată cedează un oxigen numai în prezenţa unor substanţe oxidabile. Şi alcaliile descompun apa oxigenată. Tamman susţine că de fapt impurităţile din baze acţionează. Mecanismul de descompunere (J. H. Baxendale, Advances in Catalysis—1952), rolul catalizatorilor şi al promotorilor au fost interpretate în mod contradictoriu (E. B. Maxted idem 1952).

Descompunerea fotochimică a apei oxigenate cu radiaţii de lungimi de undă sub 3 800 Å depinde de concentraţie şi de impurităţi. Mecanismul este cel al descompunerii termice. J. P. Hunt şi H. Taube (1952) consideră că în acest caz intervine şi un oxigen atomic ce apare în reacţiile :

$$H_2O_2 + h\nu = H_2O + O$$
$$O + H_2O_2 = OH + HO_2$$
$$2OH = H_2O + O$$

Descompunerea fotochimică este inhibată de substanţe ca : clorura de sodiu şi potasiu, acidul sulfuric, acidul tartric, acetic etc. Apa oxigenată este descompusă de radiaţiile α, β, γ, de neutroni şi de electroni într-un mod analog cu radiaţiile ultraviolete.

Stabilizarea apei oxigenate. Apa oxigenată este cu atît mai stabilă cu cît este mai pură (E. G. Clayton — 1915). Stabilitatea ei este mai mare în apa special purificată, mai mică în cea distilată şi mult mai mică în

cea naturală. Apa oxigenată de puritate 99,9% poate fi conservată circa 1 an la 30°C într-o sticlă de borosilicat, perioadă în care se descompune 0,5—1%. O astfel de apă oxigenată pură nu se fabrică. Pentru acest motiv se caută stabilizatori.

Apa oxigenată este stabilizată de substanţele cele mai diverse : staniu coloidal, dioxid de staniu, un amestec de stanit şi pirofosfat disodic, amestec de cloruri, 8-hidroxichinoleină, α-nitrozo-β-naftol, proteine, dioxan, antipirină, fenacetină, acid fosforic, acid barbituric, acid uric, ioni de hidrogen. Este probabil că aceşti stabilizatori acţionează complexînd metalele grele, eventual prezente, care ar fi catalizatori pozitivi. Cu acid barbituric este de obicei stabilizat perhidrolul comercial. Drept stabilizatori împotriva fotolizei s-au folosit baze $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$), acizi (H_2SO_4, H_3PO_4), săruri (NaCl, KNO_3) şi substanţe organice (acid tartric, acetic, fenol, acid benzoic etc.).

Recunoaştere şi determinare. Peroxicompuşii pun în libertate iodul la temperatura obişnuită dintr-o soluţie neutră de KI 30%. Peroxidul de dihidrogen şi compuşii săi de adiţie nu dau această reacţie. Acidul titanic în mediu acid dă o culoare galbenă-oranj, dicromatul de potasiu în prezenţă de difenil-carbazidă în mediu acid dă o coloraţie roşie violacee, iodura de potasiu în prezenţă de amidon dă o coloraţie albastră etc. Apa oxigenată se poate determina manganometric pe baza reacţiei :

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

S-a dovedit în acest caz cu ^{18}O că întreaga cantitate de oxigen provine din apă oxigenată. Formarea unui acid peroxicromic colorat în albastru, care se poate extrage în eter, este foarte sensibilă. Se mai poate determina iodometric pe baza reacţiei :

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Apa oxigenată se poate determina gaz-volumetric provocîndu-i descompunerea cu un catalizator şi măsurînd volumul de gaz dezvoltat.

Manipularea apei oxigenate. Apa oxigenată diluată (sub 35%) este inofensivă în ce priveşte riscul exploziei şi al rănirilor. Cea concentrată provoacă răni aseptice. Se recomandă spălarea imediată cu apă multă. Este necesar să se protejeze pielea cu mănuşi, ochii cu ochelari, să se evite contactul cu materiale inflamabile şi cu metalele care sînt catalizatori de descompunere. Hainele să fie stropite cu o soluţie ignifugă.

Întrebuinţări. Apa oxigenată, agent decolorant al grăsimilor şi uleiurilor, mai scumpă decît clorul şi hipocloriţii, dar mai indicată din cauza uşurinţei în manipulare şi a protecţiei materialelor, se foloseşte la albirea bumbacului, inului, iutei, lînei, blănurilor, mătăsii, fibrelor din celuloză,

părului şi oricărei materii organice. Se foloseşte la distrugerea excesului de clor în băile de albire.

Se foloseşte drept carburant în spaţiul interstelar în concentraţie de 85—90% şi sub apă, deoarece 2 l de apă oxigenată dezvoltă în condiţii normale 1 m³ de oxigen. Descompunîndu-se în apă şi oxigen este şi un agent propulsor folosit în proiectilele V_1 şi V_2 germane, în rachete, în helicoptere, în submarine. Amestecul combustibil se realizează cu nitrometan sau metanol. Flacăra camerei de combustie este în primul caz 2543°C.

Dat fiind faptul că dezvoltă gaz la descompunere se utilizează la fabricarea materialelor poroase : cauciuc, ciment etc.

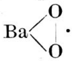
Apa oxigenată produce radicali liberi în reacţiile de polimerizare a stirenului, acetatului de vinil, metacrilatului de metil. Se foloseşte în chimia preparativă organică şi anorganică pentru obţinerea peroxizilor şi peroxisărurilor. Este folosită ca mijloc oxidant în chimia organică şi la distrugerea substanţelor organice în analiza chimică.

Apa oxigenată este un antiseptic puternic. Serveşte ca peroxid la prepararea pastelor de dinţi, în cosmetică etc. Combate ulcerul stomacal, cangrenele gazoase, inflamaţiile pielei şi ale mucoaselor etc. Are acţiune conservatoare asupra alimentelor şi băuturilor.

S-a propus să fie folosită la recondiţionarea picturilor care sub influenţa hidrogenului sulfurat au format sulfură de plumb. Sub acţiunea apei oxigenate această sulfură se transformă în sulfat de plumb alb.

PEROXICOMBINAŢII

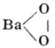
Peroxidul de hidrogen formează cu numeroase corpuri produşi de substituţie (peroxicompuşi) şi compuşi de adiţie (peroxihidraţi). Prefixul „per'' s-a introdus în chimie pentru a indica starea superioară de valenţă a unui element. În acest sens toţi oxizii Na_2O_2, BaO_2, MnO_2, PbO_2 etc. sînt nişte peroxizi. Se ştie astăzi că unii dintre aceştia nu dau apă oxigenată cu acizi.

Astăzi compuşii care conţin în moleculă grupa —O—O— asemănător apei oxigenate se numesc peroxicompuşi (peroxisăruri, peroxiacizi, peroxizi). Denumirea de puncte „oxo'' este rezervată grupei — O — care există de exemplu în $H_4P_2O_7$. Formarea unui peroxicompus nu schimbă valenţa elementului, pe cînd trecerea de la un oxid la dioxid are loc cu variaţia valenţei (de exemplu MnO_2, PbO_2) abstracţie făcînd de faptul că în aceşti dioxizi nu există grupa peroxi ca de exemplu în .

În peroxidul de bariu poate fi vorba mai curînd de o formulă $Ba^{2+}(O—O)^{2-}$. O nomenclatură a derivaţilor apei oxigenate este dată în tabelul 54.

Peroxiacizi şi peroxisăruri. Peroxiacizii şi sărurile lor se prepară prin electroliză sau prin acţiunea apei oxigenate asupra oxizilor, hidroxizi-

Tabelul 54. **Peroxicompuși**

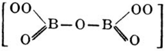
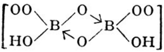
Substituenții	Metalul	Radicalul alcoolic	Radicalii acizi organici	Radicalii acizi minerali
Derivați monosubstituiți	Na—O—O—H Hidrogenoperoxid de sodiu	CH_3—O—O—H Hidrogenoperoxid de metil	CH_3CO—O—O—H Acid peroxomonoacetic	HO_3S—O—O—H Acid peroxomonosulfuric H_2O_3P—O—O—H Acid peroxomonofosforic O=B—O—O—H Acid peroxomonoboric
Derivați disubstituiți	Na—O—O—Na Peroxid de sodiu  Peroxid de bariu	CH_3O—O—CH_3 Peroxid de dimetil	CH_3CO—O—O—$COCH_3$ Peroxid de diacetil	HSO_3—O—O—SO_3H Acid peroxodisulfuric H_2PO_3—O—O—PO_3H_2 Acid peroxodifosforic HO_2C—O—O—CO_2H Acid peroxodicarbonic

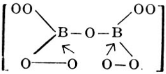
lor, acizilor, clorurilor acide sau a unor săruri. Prin prima metodă se formează mai ales peroxicompuși simetrici :

$$2HSO_3 - O^- \rightarrow 2[HSO_3 - O] \rightarrow HSO_3 - O - O - SO_3H$$

Prin a doua metodă pot apărea și peroxihidrați. Dintre aceștia se citează : $Na_2SiO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$, $NaBO_2 \cdot 3H_2O \cdot H_2O_2$, $Na_3PO_4 \cdot 2H_2O_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ și $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Elementele din grupele principale ale sistemului periodic, manifestă o tendință mai pronunțată de a da peroxicombinații decît cele din grupele secundare.

Metaborații tratați cu apă oxigenată formează peroxicompuși cărora li s-au atribuit structuri care depind de natura cationului :

 $M_2(K,NH_4)$;  $M_2(Li,Na)$;

 $M_2(Rb,Cs)$

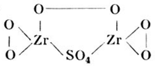
Ceriul (III) și ceriul (IV) formează peroxiacizi în reacție cu apa oxigenată la pH 5,8 — 9,0 :

$$Ce(OH)_3 + H_2O_2 = (HO)_2Ce - O - OH + H_2O$$

$$3(HO)_2Ce - O - OH + H_2O = 2(HO)_3Ce - O - OH + Ce(OH)_3$$

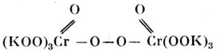
Peroxicarbonaţii preparaţi prin electroliza carbonatului sau carbonatului acid de potasiu la $-15°C$ sau prin acţiunea dioxidului de carbon asupra peroxizilor metalelor alcaline sau bariului se pot încadra în două tipuri derivate de la peroxiacizii HOOC—O—O—H şi HOOC—O—O—COOH.

Prin acţiunea apei oxigenate asupra unei soluţii amoniacale de $TiOSO_4$ în alcool se formează un precipitat cristalin galben. În soluţii diluate apare o coloraţie galbenă sau brună. Se formează probabil $(HO)_3Ti-O-OH$. S-a descris peroxihidratul $(KO)_4Ti \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O$ incolor şi peroxisarea $K_2TiO_2(SO_4)_2$ oranj. Se cunoaşre de asemenea un peroxiacid al zirconiului şi hafniului $(HO)_3Zr-O-OH$ şi $(HO)_3Hf-O-OH$. Prin acţiunea apei oxigenate asupra unei soluţii acide de sulfat de zirconiu se formează la 0°C un precipitat alb, de structură probabilă :

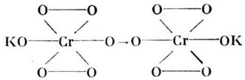


S-au descris de asemenea peroxihidraţii $(KO)_4\,Zr \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O$ şi $2ThO_2 \cdot 3H_2O_2 \cdot H_2O$. Se cunosc şi doi peroxiacizi ai fosforului : peroximonofosforic H_3PO_5 sau $(HO)_2P(=O)-O-OH$ şi peroxidifosforic $H_4P_2O_8$ sau $(HO)_2P(=O)-O-O-P(=O)(OH)_2$. Există indicaţii că vanadiul, niobiul şi tantalul formează peroxiacizi.

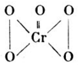
Cromul formează peroxicromaţi roşii cînd se tratează o soluţie alcalină de cromat sub 0°C cu H_2O_2 30%. Structura acestora a fost formulată :

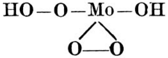


Peroxicromaţii albaştri se obţin tratînd peroxicromaţii roşii cu un acid. S-a sugerat pentru aceştia structura :

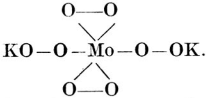


Cercetări asupra peroxicromaţilor albaştri demonstrează că aceştia nu sînt nişte peroxiacizi ci mai curînd un peroxid CrO_5 cu structura :



S-au descris peroxiacizii molibdenului :  şi H_2MoO_8.

Sărurile ultimului sînt colorate în roşu şi li s-a atribuit structura

. În cazul wolframului s-a descris un acid analog H_2WO_8. Se cunosc de asemenea peroxisărurile : $K_2Mo_2O_{11}$, $K_2Mo_3O_{14}$ şi $K_2W_2O_{11}$.

Sulful formează de asemenea doi peroxizi : H_2SO_5 şi $H_2S_2O_8$. Tratînd azotatul de uranil cu apă oxigenată în mediu alcalin se formează peroxicompuşi. Peroxidul $UO_4 \cdot 2H_2O$ stabil în mediu neutru se descompune în mediu alcalin :

$$3UO_4 + 4KOH = 2UO_3 + K_4UO_8 + 2H_2O$$

S-au preparat şi peroxisărurile : $K_2U_2O_{10}$ şi K_2UO_6.

Se cunosc acizii peroxiazotos şi peroxiazotic.

Peroxizi. Aceste combinaţii se obţin prin oxidarea elementului, a unui oxid sau hidroxid inferior cu oxigen, apă oxigenată sau orice alt compus capabil să producă apă oxigenată. Metalele alcaline formează peroxizi M_2O_2 şi superoxizi MO_2. Ultimii descrişi altă dată ca M_2O_4 sînt paramagnetici şi conţin în reţea ioni M^+ şi O_2^-. Litiul arde în exces de aer sau oxigen formînd Li_2O şi puţin Li_2O_2, sodiul formează exclusiv Na_2O_2. Celelalte metale alcaline în condiţii determinate formează MO_2. Cu apa formează apă oxigenată :

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$$

Se cunoaşte şi peroxidul de hidrogen şi sodiu care rezultă în reacţiile :

$$NaOC_2H_5 + H_2O_2 = NaOOH + C_2H_5OH$$

$$Na_2O_2 + C_2H_5OH = NaOOH + NaOC_2H_5$$

Acesta reacţionează cu apa oxigenată formînd peroxihidraţi :

$$(NaOOH)_2 \cdot H_2O_2 ; \; (KOOH)_2 \cdot 3H_2O_2 ; \; (KOOH)_2 \cdot H_2O_2$$

S-au obţinut de asemenea peroxizi ai cuprului cu compoziţie între Cu_2O_3 şi CuO_2 şi de asemenea $AgO-OAg$.

Cei mai cunoscuţi peroxizi sînt cei ai metalelor alcalino-pămîntoase : CaO_2, $CaO_2 \cdot 8H_2O$, SrO_2, BaO_2. Un mecanism probabil de formare este dat de reacţia :

$$2Ba(OH)_2 + O_2 = 2BaO_2 + 2H_2$$

Peroxidul de zinc $ZnO_2 \cdot 1/2H_2O$ se obţine tratînd oxidul de zinc cu apă oxigenată. Multe peroxicombinaţii descrise în literatură sînt nesigure.

APA

Timp de multe secole apa a fost considerată ca un element. Abia în anul 1781, N. Cavendish a arătat că se formează prin explozia unui amestec de hidrogen şi oxigen. Experienţa a fost repetată în anul 1783 de A. L. Lavoisier care a realizat pentru prima dată sinteza cantitativă a apei şi a descompus-o trecînd vaporii săi peste fier înroşit. Compoziţia în greutate a fost determinată de G. Monge (1786), J. J. Berzelius şi P. L. Dulong (1820) iar în volume de J. L. Gay Lussac şi A. von Humboldt.

Apa naturală constă în amestecul speciilor de izotopi ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O, cu ^{1}H, ^{2}H şi ^{3}H. Combinarea acestora furnizează 18 specii de molecule de apă. Apa are un rol esenţial în întreţinerea vieţii. Fără apă nu ar putea exista viaţa şi industria. Pentru a se desfăşura în bune condiţii procesele vitale, omul adult are nevoie zilnic de minimum 800—900 cm^3 apă.

Stare naturală. Cantitatea cea mai mare de apă este cuprinsă în mări şi oceane. Se cunoaşte mai puţin cantitatea de apă îmbibată în sol şi cea care circulă subteran. Apa este conţinută în minerale hidratate.

În stare de vapori se găseşte în atmosferă care se condensează ca ceaţă sau nori şi se precipită ca ploaie, grindină şi furtună. La poli şi pe vîrful munţilor s-au acumulat mari cantităţi de gheaţă şi zăpadă. Mările ocupă 361 milioane km^2 din totalul de 510 milioane km^2 a suprafeţei pămîntului. În mări există $1,4 \cdot 10^{12}$ tone de apă faţă de $6 \cdot 10^{21}$ tone greutatea pămîntului. Apa reprezintă 25% din greutatea pămîntului. În atmosferă există circa $50-70 \cdot 10^{12}$ tone apă ca vapori.

Apa urmează un circuit în natură. Căldura solară evaporă apa mărilor şi oceanelor, rîurilor şi lacurilor. Vaporii mai uşori ca aerul se ridică în atmosferă, se condensează ca nori, ceaţă şi brumă. Aglomerarea acestor picături condensate produce ploaie, grindină şi zăpadă. Apa migrează în natură de la părţile calde spre cele reci. Pe suprafaţa pămîntului cad anual $4,67 \cdot 10^{14}$ m^3 apă (J. Murvay — 1888).

Apa de ploaie conţine oxigen, azot, anhidridă carbonică, carbonaţi, azotat şi azotit de amoniu şi urme de apă oxigenată, clorură de sodiu, săruri de calciu, magneziu, fosfaţi, iod, brom etc. Recent s-a pus în evidenţă în apa de ploaie amoniac, oxizi de azot, clor, trioxid de sulf. Amoniacul provine din fermentaţii, oxizii de azot din descărcări electrice în atmosferă, acidul sulfuric din arderi, clorul din clorura de sodiu a mării antrenată de vînt.

Apele izvoarelor şi rîurilor conţin şi mai multe impurităţi provenite din solurile prin care trec : sărurile de calciu, sodiu, magneziu şi mai puţine de aluminiu şi fier. Se recunosc carbonaţi, silice, cloruri, fosfaţi, săruri de amoniu, azotiţi şi azotaţi.

Apa de mare conţine clorură de sodiu, săruri de magneziu, bromuri, săruri de potasiu. Oceanele conţin 33—37 g săruri la 1 kg apă, 39,5 g în Mediterană şi 7 g în Marea Baltică. Lacul Elton conţine 26,5% săruri,

Marea Moartă 19,2—25,9%, Marea Caspică 12,6—28,5%, Lacul Owen 7,2%, Marea Roşie 5,0—5,8%, iar restul oceanelor şi mărilor mai puţin.

Vegetalele conţin 50—75% apă în greutate, corpul omenesc circa 70%, peştii pînă la 80% şi anumite plante acvatice 95—99%.

Cantitatea de apă din aer variază. Cînd scade temperatura aerului, vaporii de apă devin saturaţi şi se separă ceaţa sau ploaia.

Apa izvoarelor conţine substanţe solide sau gazoase dizolvate din straturile pe care le străbate, în cantităţi uneori anormal de mari. Asemenea izvoare se numesc izvoare de apă minerală. Izvoarele termale conţin apă caldă pînă la circa 100°C. Există izvoare acide simple care conţin o cantitate mare de dioxid de carbon şi puţine săruri (Dorna, Covasna), izvoare carbonice cu dioxid de carbon şi hidrogenocarbonaţi de sodiu, calciu şi magneziu (Borsec, Buziaş, Vîlcele, Slănic), izvoare alcaline cu hidrogenocarbonat de sodiu (Karlovy Vary, Vichy, Vitel), izvoare sărate cu peste 15 g/l clorură de sodiu (Slănic, Oglinzi, Lacul Sărat, Ocna Sibiului etc.) izvoare amare care conţin sulfaţi de magneziu, sodiu şi uneori cloruri (Buda, Bălţăteşti, Breazu, Amara), izvoare feruginoase ce conţin peste 0,01% carbonaţi de fier di şi trivalent (Slănic, Strunga, Spa, Marianske-Lazne), izvoare sulfuroase ce conţin sulfuri alcaline şi hidrogen sulfurat liber (Pucioasa, Govora, Olăneşti, Călimăneşti), izvoare iodurate (Vulcana, Govora) şi izvoare arsenicale (Dorna).

Purificarea apei. Apele naturale sînt un amestec omogen de apă pură, gaze şi săruri dizolvate, substanţe coloidale organice, bacterii. Gazele dizolvate sînt azotul, oxigenul, dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat (în unele ape minerale). Sărurile conţinute depind de straturile geologice prin care au trecut şi constau din cantităţi variabile din cationii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} şi anioni CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-}.

Prezenţa carbonaţilor acizi şi a sulfaţilor metalelor alcalino-pămîntoase constituie ceea ce se numeşte duritatea apei. Cu cît duritatea este mai mare cu atît apa este mai improprie pentru scopuri industriale. Nu poate fi întrebuinţată la spălat deoarece formează cu săpunul produşi insolubili şi săruri de calciu care nu fac spumă. Pătrunzînd în fibrele ţesăturilor le murdăresc şi le dau un miros. Apa dură depune la evaporare săruri pe pereţii cazanelor, formînd cruste rele conducătoare de căldură. Pereţii respectivi se supraîncălzesc şi deci se poate provoca explozia cazanului. În apa dură legumele nu fierb. Prezenţa clorurilor la cald are acţiune corosivă asupra metalelor, mai ales dacă ele sînt aerate.

Hidrogenocarbonaţii de calciu şi magneziu formează duritatea temporară (apă calcaroasă), iar clorurile, azotaţii şi mai ales sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase constituie duritatea permanentă (ape selenitoase). Este necesar deci să se îndepărteze duritatea apei din motive industriale, biologice şi ştiinţifice.

O primă operaţie este filtrarea sau decantarea. Aceasta se favorizează acţionînd asupra *p*H-ului sau amorsînd coagularea suspensiilor cu anumiţi

reactivi salini. Filtrarea se face de obicei prin straturi suprapuse de pietre sau nisip.

Pentru scopuri alimentare este necesară sterilizarea apei care se realizează prin fierbere sau tratare cu ozon, clor, apă de Javel, cloramină etc. În cazul clorului se utilizează circa 0,1 mg clor la litru. Acţiunea razelor ultraviolete produce ca şi alţi reactivi distrugerea bacteriilor.

Procedeul cel mai vechi pentru dedurizarea sau îndulcirea apei constă în precipitarea ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} cu carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu sau chiar cu hidroxid de calciu (II). Aceşti ultimi doi reactivi neutralizează acidul carbonic şi permit precipitarea parţială a ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+}. Primul reactiv permite eliminarea totală a ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} din soluţia în prealabil neutralizată.

Eliminarea cationilor şi anionilor rămaşi se face prin filtrare prin zeoliţi naturali sau artificiali numiţi permutiţi sau pe materiale de tipul substanţelor humice din sol sau pe răşini sintetice cu funcţiuni acide sau bazice. Aceşti schimbători de ioni sînt regenerabili (W. G. Adams şi W. C. Holmes 1915—1949).

Permutiţii de tipul alumino-silicaţilor de sodiu notaţi Na_2P, schimbă ionii de sodiu cu cei de calciu şi magneziu şi sînt regeneraţi cu o soluţie concentrată de clorură de sodiu, după reacţiile :

$$Na_2P + M^{2+} \rightleftarrows M + 2Na^+$$

$$MP + 2NaCl \rightleftarrows Na_2P + MCl_2$$

O astfel de purificare lasă toţi anionii în apă, ceea ce este în continuare un pericol de coroziune.

Schimbătorii de cationi sînt substanţe cu caracter acid, pe cînd cei de anioni introduşi după anul 1935 sînt substanţe cu caracter bazic. Ei acţionează astfel :

$$n\mathrm{EH} + M^{n+} \rightleftarrows E_nM + nH^+ \; ; \; n'\mathrm{E'OH} + A^{n'} \rightleftarrows E'_{n'}A + n'(OH)^-$$

Turba, ligniţii, cărbunele activ, fenoplastele, produşii de polimerizare ai stirenului etc. care conţin grupe $-SO_3H$, $-CO_2H$, $-OH$(fenolic) pot avea rolul de schimbători de cationi. Aceleaşi macromolecule, dacă poartă grupe $-NH_2$, sînt schimbători de anioni.

Apa pură. Se poate obţine apă pură fie prin congelare, fie prin distilare. Prin congelarea unei ape nu prea impure se îndepărtează destul de bine clorurile şi sulfaţii.

Distilarea se face într-un alambic cu refrigerent din materiale inatacabile de aerul umed ce conţine dioxid de carbon, ca : argint, cupru, staniu pur. Alambicul este din sticlă Jena sau Pyrex. Se aruncă prima porţiune (25%) care conţine majoritatea dioxidului de carbon, amoniacului şi a substanţelor volatile. Se opreşte distilarea la 3/4. Materiile organice şi clorura de magneziu concentrate ar putea da amoniac şi acid clorhidric :

$$MgCl_2 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2HCl$$

Cu un adaos de permanganat de potasiu se distrug materiile organice (soluţie 4—5% $KMnO_4$ şi puţin NaOH). Se face o a doua distilare în prezenţă de sulfat acid de potasiu pentru a îndepărta amoniacul.

Apa se poate purifica şi prin electroforeză care reţine greu silicea coloidală.

Apa de conductibilitate. Apa distilată conţine dioxid de carbon şi are conductibilitatea $\sim 10^{-5}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, iar $pH \sim 6$. F. Kohlrausch şi A. Heidweiller (1894) au obţinut apă cu conductibilitatea $\lambda = 0{,}4 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ şi pH 6,8, prin cristalizare.

Apa de conductibilitate se obţine prin distilare alternativă pe un amestec de permanganat de potasiu, acid sulfuric şi apă de barită pentru a fixa dioxidul de carbon, în aparatură specială (F. Rimattei — 1927) construită din vase de platină sau cuarţ. Păstrarea se face tot în vase de platină sau argint. Vasele de sticlă impurifică apa deoarece cedează ioni HO^- proveniţi din silicatul de sodiu.

Apa pură nu lasă reziduu la calcinare în capsulă de platină, nu se colorează cu sulfura de amoniu (lipsa Pb, Cu, Fe), nu precipită cu apa de var (lipsa CO_2), cu azotatul de argint (lipsa clorurilor), cu oxalatul de amoniu (lipsa calciului), cu diclorura de bariu (H_2SO_4 şi SO_4^{-2}).

Apa poate fi obţinută direct şi prin sinteză, din elemente. Un amestec format din două volume de hidrogen şi unul de oxigen poartă numele de gaz detonant. Lumina solară provoacă o combinare lentă în gazul detonant. O uscare puternică a gazelor face ca reacţia să nu aibă loc. La întuneric gazele nu se combină. Ridicarea temperaturii provoacă combinarea după cum indică datele din tabelul 55. Viteza de propagare a exploziei gazului detonant este 2800 m/s. Temperatura atinsă este 2400—3740°C şi presiunea în vasul închis 9,8 atm.

Buretele de platină catalizează combustia lentă a hidrogenului cu oxigenul. Şi alte metale (Ir, Os, Pd, Ag, Cu, metale feroase) catalizează reacţia respectivă. Carbonul, piatra ponce, porţelanul, cristalul de stîncă, sticla, determină formarea apei la peste 350°C în gazul detonant. Prezenţa altor gaze în amestecul detonant modifică punctul de inflamabilitate şi condiţiile reacţiei.

Cînd arderea hidrogenului în oxigen sau aer are loc de-a lungul unui tub vertical se produce un sunet intens ceea ce i-a conferit acestui fenomen numele de armonică chimică.

Compoziţia apei. A. L. Lavoisier (1783) a arătat natura apei şi împreună cu Meunier au stabilit compoziţia. A. Carlisle şi W. Nicholson (1800) au făcut electroliza şi au dat compoziţia în

Tabelul 55. **Formarea apei în gazul detonant**

Temperatura, °C	Apă în amestec %
200	0,12
260	1,6
331	9,8
376	25,1
433	39,8
498	56,4
637	85,6
827	96,1

volume. J. L Gay-Lussac și A. von Humboldt (1805) au făcut sinteza eudiometrică confirmînd compoziția. Ei au arătat că două volume de hidrogen se combină cu un volum de oxigen dînd două volume de vapori de apă. E. Keyser (1898) a făcut determinări asupra compoziției apei. Aparatul lui E. Keyser constă dintr-un tub interior, în care se pune paladiul ce absoarbe hidrogenul și catalizează reacția sa cu oxigenul. Făcînd vid înaintea experienței și cîntărind vasul cu și fără hidrogen absorbit, apoi cu oxigen și în sfîrșit scoțînd paladiul și cîntărind se poate determina cantitatea de apă formată.

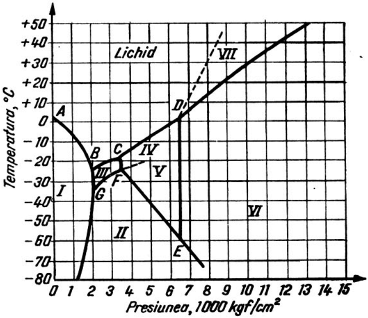


Fig. 97

Proprietăți fizice. Apa perfect curată este un lichid incolor, la temperatura obișnuită, inodor și lipsit de gust. Cînd se găsește în strat gros este colorată în albăstrui.

G. Tammann (1909) lucrînd la presiuni de 3500 atm/cm² și P. W. Bridgman (1912—1950) lucrînd la presiuni pînă la 100 000 atm și temperaturi cuprinse între — 75 și + 370°C au studiat sistemul gheață — apă — vapori de apă. Ei au studiat variațiile presiunii, volumului și temperaturii unei mase de lichid închisă într-un piezometru de oțel cu pereți groși.

Tabelul 56. **Densitatea gheții**

Gheață	I	II	III	V	VI
Densitatea	0,917	1,03	1,04	1,06	1,09

Din curbele care reprezintă variația presiunii în funcție de temperatură (fig. 97) se deduc modificațiile care apar. Există cinci forme de gheață. Gheața I sau obișnuită se topește la temperaturi din ce în ce mai mici, pe măsură ce crește presiunea, deoarece are loc creșterea volumului. Are densitatea 0,9 (tabelul 56). Afară de aceasta există gheața II, III, V, VI și VII, care sînt stabile la presiuni înalte și sînt mai grele decît apa. Punctul triplu *A* are coordonatele *P* 4,594 mm Hg și *t* 0,0074°C. În punctele *A*, *B*, *C*, *D* ,*E*, *F*, și *G* coexistă trei faze. Fiind vorba de un singur compo-

nent, după legea fazelor, sistemul este zerovariant. Existenţa gheţii IV ar face ca în punctul *F* să coexiste patru faze ; aceasta, după legea fazelor ar implica un sistem — 1 variant ceea ce ar fi contrar legii fazelor. Pentru acest motiv se spune că existenţa gheţii IV ar fi un scandal termodinamic. Temperatura de topire a gheţii este aleasă ca punct zero al scării centigrade a temperaturilor, în condiţii de presiune normală. Acesta scade puţin cu creşterea presiunii, se confundă practic cu punctul triplu.

Densitatea apei este maximă la 4°C (0,9168). Solidificarea apei are loc cu creşterea volumului cu 1/11. Solidificarea în vase absolut pline produce spargerea acestora (conductele de apă). Duritatea gheţii este 1,5 în scara Mohs. Prin răcire lentă apa poate fi menţinută lichidă, adică în stare de supratopire, pînă la —38,5°C, mai ales prin ultrafiltrare şi prin iradiere cu ultrasunete pentru a îndepărta germenii de cristalizare. Căldura specifică a gheţii creşte cu temperatura. Constanta dielectrică a gheţii este 3,26 la —18°C.

Studiul cu raze X arată că gheaţa are simetrie hexagonală (B. T B a r n e s — 1929). Structura sa aminteşte pe cea a tridimitului. Fiecare atom de oxigen este înconjurat de alţi patru atomi de oxigen în mod simetric. Între doi atomi de oxigen se găseşte un atom de hidrogen. Distanţa dintre doi atomi de oxigen este 2,78 Å. Din cei patru atomi de hidrogen, doi aparţin moleculei centrale la distanţa 0,99 Å şi alţi doi sînt la distanţa 1,77 Å (fig. 98).

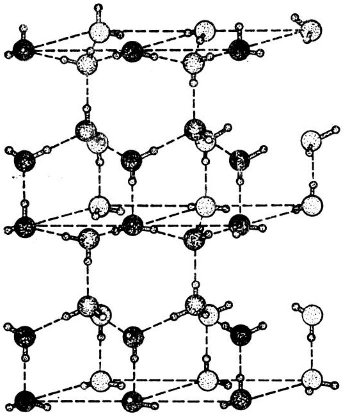


Fig. 98

Se formează legături de hidrogen care asigură stabilitatea edificiului cristalin. Asamblajul acesta este afînat. O moleculă gram de apă ocupă în gheaţă 19,6 cm³, pe cînd o aranjare compactă de sfere cu raza moleculei de apă ar ocupa 9 cm³. Dacă edificiul ar fi compact s-ar rupe legăturile de hidrogen dirijate care asigură coeziunea cristalului. Gheaţa este un edificiu cavernos, în golurile căruia se pot menţine prin forţe van der Waals molecule mai mici, formînd compuşi de inserţie cu formule definite după numărul de goluri ocupate. Din variaţia intensităţii razelor C. V. Raman s-a dedus modul în care are loc ruperea legăturilor de hidrogen cu tem-

peratura (P. C. C r o s s, J. B u r n h a m şi P. A. L e i g h t o n — 1937). Creşterea temperaturii produce ruperea legăturilor de hidrogen şi după punctul de topire densitatea creşte pînă cînd dilatarea termică întrece efectul ruperii legăturilor de hidrogen şi atunci densitatea scade.

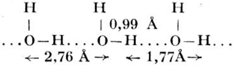
Apa are proprietăţi anormale faţă de combinaţiile cu hidrogenul ale elementelor vecine în sistemul periodic (tabelul 57). Densitatea apei

Tabelul 57. **Punctele de fierbere şi de topire ale unor hidruri, °C**

Substanţa	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Punctul de topire	−184	− 78	0	− 83
Punctul de fierbere	−164	− 33	100	19,5
Substanţa	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
Punctul de topire	−185	−133	− 85	−115
Punctul de fierbere	−112	− 87	− 61	− 85

nu scade progresiv cu temperatura ca la celelalte lichide, ci prezintă o valoare maximă la 4°C. Acest fenomen este deosebit de important, întrucît la scăderea temperaturii sub 4°C are loc îngheţarea ei şi gheaţa se ridică la suprafaţă. Dedesubtul ei, o pătură de apă face posibilă viaţa acvatică. Dacă gheaţa ar cădea la fund ar fi imposibilă dezgheţarea ei în timpul verii.

Anomaliile apei au fost interpretate prin asocierea apei, prin legături de hidrogen mai tari decît forţele van der Waals. Asocierea este indicată de constanta Trouton (25,9), anormal de mare, şi de determinări de mase moleculare prin metoda crioscopică.



Moleculele de apă se aranjează în cristal tetraedric ca atomii de carbon în diamant (J. D. B e r n a l — 1933, L. P a u l i n g — 1935). Legăturile între atomii de oxigen se fac prin atomi de hidrogen. Spectrul C. V. Raman arată că o structură de acest tip, în care fiecare moleculă formează patru legături de hidrogen, există numai la temperaturi joase (—183°C). Ridicînd temperatura, o parte din legăturile de hidrogen se rup. Abia la 40°C se crede că se rup jumătate din legăturile de hidrogen. La punctul de topire şi cel de fierbere se cere o energie suplimentară pentru a rupe şi legăturile de hidrogen. Pentru acest motiv, constantele respective ca şi căldura de vaporizare sînt anormal de mari.

Densitatea mică a apei reflectă o structură afînată (număr de coordinare 4). Dacă moleculele apei ar fi aranjate compact ar avea numărul

de coordinare 12 şi densitate mult mai mare. Creşterea temperaturii deplasează moleculele din aşezarea lor, face edificiul mai afînat, densitatea scade. În apă, moleculele neasociate sînt aşezate mai compact decît cele asociate prin legături de hidrogen. Ridicînd temperatura, legăturile de hidrogen se rup şi rezultă o contracţie de volum. Între 0 şi 4°C contracţia depăşeşte dilatarea, volumul scade şi densitatea creşte. Peste 4°C dilataţia normală prezintă mare importanţă, de aceea densitatea scade. Densitatea apei la 4°C, în acord cu convenţia care serveşte ca bază a sistemului metric, este egală cu 1 sub presiune normală.

Intervalul de temperatură în care există apa lichidă este anormal de mare, tot datorită existenţei legăturilor de hidrogen. Apa, omolog inferior al oxidului de metil în seria heterooxizilor ar trebui să fiarbă la −63°C în loc de 100°C, cum rezultă din extrapolarea dreptei pe care se aliniază punctele de fierbere ale hidrogenului sulfurat, seleniat şi telurat. Hidrogenul sulfurat, seleniat, telurat sînt gaze, pe cînd apa este lichid pînă la 100°C. Constanta dielectrică mare (83), tensiunea superficială mare (73 dyn/cm faţă de 23 dyn/cm la CCl_4), scăderea mare a viscozităţii la încălzire reflectă aceleaşi legături de hidrogen şi deci asocierea apei.

Pentru cazul gheţii, H. Tsubomura (1955−1956) calculează o valoare a energiei legăturii de hidrogen de 8,3 kcal (experimental 5,85 kcal). O discuţie cantitativă asupra legăturii de hidrogen a fost făcută de E. R. Lippincott şi R. Schroeder (1955−1957).

Apa este un lichid foarte puţin compresibil. Raportul între energia superficială moleculară a apei $(MV)^{2/3}$ şi temperatura absolută nu are valoarea normală 2,12 ci 0,87, ceea ce după teoria lui R. von Eötvös reflectă asocieri $(H_2O)_3$ care se rup cu creşterea temperaturii.

S-a definit caloria drept cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă de la 0 la 1°C sub presiune normală. Căldura specifică prezintă un minim la circa 30°C. Conductibilitatea termică a apei este de 100 ori mai slabă decît a argintului, totuşi apa este un conductor mai bun decît multe lichide organice. Punctul de fierbere al apei la 760 mm Hg a fost ales ca punctul 100 al scării termometrice centigrade. Apa dezaerată fierbe greu şi poate fi supraîncălzită pînă la temperaturi înalte (182°C). Reglarea fierberii apei dezaerate se poate face cu piatră ponce, bucăţi de sticlă etc.

Căldura latentă de vaporizare este 581,9 cal la 25°C. Ea este anormal de mare. Indicele de refracţie este n_D^{20} 1,33300 şi scade de la violet spre roşu. Apa este transparentă în ultraviolet şi absoarbe puternic în oranj şi roşu. Este opacă în infraroşu, motiv pentru care este un filtru pentru razele calorice. Posedă un moment electric de dipol $\mu = 1{,}85$ D în cîmp de frecvenţă nulă. La 17°C pentru $\lambda = 100$ m, constanta dielectrică $\varepsilon = 81{,}0$ u.e.s. C.G.S.

Compresibilitatea apei are un minim la presiuni joase, viscozitatea are un minim la presiuni înalte, fapte care se interpretează în sensul că apa

are o organizare voluminoasă care cedează eforturilor mecanice dînd un lichid mai mobil. Concluzia este confirmată şi de creşterea volumului la cristalizare.

W. C. Röntgen (1892) consideră apa ca o soluţie de gheaţă într-un lichid normal. Pînă la 4°C se dizolvă gheaţa şi densitatea creşte, peste această temperatură se dilată dizolvantul şi dizolvatul şi densitatea scade.

W. Sutherland consideră că există monomeri H_2O în vapori (hidrol), dimeri $(H_2O)_2$ (dihidroli) în lichid şi trimeri $(H_2O)_3$ (trihidrol) în gheaţă. S-au propus polimerizări mai puternice (J. Duclaux — 1912, A. Eucken etc.).

J. D. Bernal şi R. H. Fowler (1933) au adaptat ideea lui W. Sutherland la rezultatele mai noi, admiţînd că apa de tip I se aseamănă cu gheaţa, domină sub 4°C şi are structura tridimitei. Apa de tip II are la temperatura obişnuită structura cuarţului şi este mai fluidă, iar apa III are structura compactă a amoniacului lichid la temperaturi înalte. L. Pauling (1935) arată că un număr limitat de tipuri este incompatibil cu entropia reziduală la zero absolut. Constanta dielectrică, aproape identică a apei şi a gheţii la peste —73°C implică o puternică mobilitate şi posibilitate de orientare, ceea ce explică valorile entropiei reziduale. În gheaţă, numai atomii de oxigen ar fi fixaţi, repartiţia atomilor de hidrogen are un caracter statistic. Deci apa este un lichid macromolecular lacunar de legături interne mobile, care se rup pe măsură ce temperatura creşte. Nu au putut fi puse în evidenţă forme speciale de asociere prin nici o metodă.

După W. Heisenberg, o moleculă XY_2 nu mai are structură simetrică atunci cînd polarizabilitatea ionului X este mare. Datorită agitaţiilor termice, atomii de hidrogen sînt scoşi din poziţia de echilibru şi induc un moment de dipol în ionul central. Aplicînd legea paralelogramului forţelor se poate obţine un dipol rezultant. Acesta are direcţia bisectoarei şi exercită asupra ionilor de hidrogen forţe care îi apropie şi mai mult (fig. 99). Acţiunea dipolului indus este contrabalansată de atracţia atomilor de hidrogen de către atomul de oxigen, de respingerea celuilalt atom de hidrogen, de respingerea dintre oxigen şi hidrogen. Cînd polarizabilitatea este mare, acţiunea dipolului indus depăşeşte rezultanta celorlalte forţe. Final se produce un echilibru stabil între acţiunea dipolului indus şi rezultanta celorlalte forţe. În această stare, molecula are forma unui triunghi. Structura triunghiulară explică apariţia unui moment de dipol permanent $\mu = 1{,}85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S.

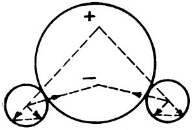


Fig. 99

Analiza spectrului de bandă al apei scoate în evidenţă existenţa a trei momente de inerţie diferite, ceea ce nu se poate interpreta decît admiţînd o structură triunghiulară pentru molecula apei.

Din aceste momente de inerţie, R. Mecke şi W. Baumann (1932—1933) au găsit că distanţa O—H este $0{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm, iar distanţa H—H este $1{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm; unghiul pe care îl fac legăturile atomului de oxigen cu atomii de hidrogen este 104,5° (fig. 100). Distanţa O—H este

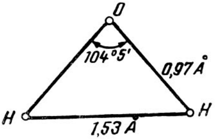


Fig. 100

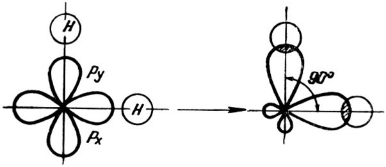


Fig. 101

foarte mică, mult mai mică decît raza ionului O^{2-}, ceea ce reflectă o pătrundere a ionului de hidrogen în învelişul electronic al ionului de oxigen.

Molecula de apă se formează prin suprapunerea orbitalilor atomilor de hidrogen peste orbitalii p_x şi p_y ai oxigenului (fig. 101). Principiul dirijării valenţelor se aplică în acest caz.

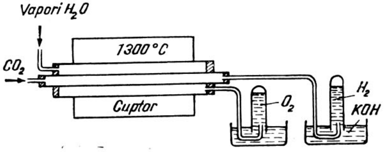


Fig. 102

Se poate adopta şi un alt punct de vedere. Ionul O^{2-} posedă patru perechi de electroni dispuşi în orbitali hibrizi tetraedrici. Doi protoni utilizează doi astfel de orbitali distrugînd puţin hibridizarea, ajungîndu-se la un unghi de 104°. Metoda orbitalilor moleculari descrie molecula de apă conţinînd cîte doi electroni din stratul de valenţă al atomilor în orbitalii moleculari a_1^b, b_1^b, a_1 şi b_2.

Studiul disocierii apei a fost iniţiat de H. Sainte-Claire Deville (1856—1864). Disocierea apei începe numai pe la 1000—1200°C. Descompunerea apei în gaz detonant se provoacă aruncînd cîteva kilograme de platină topită în apă. Trecînd vapori de apă printr-un tub poros (fig. 102) aşezat într-un alt tub încălzit la 1300°C, apa se disociază şi antrenînd hidrogenul difuzat prin tubul poros se antrenează cu un curent de dioxid de carbon. Oxigenul eliberat se reţine pe argint topit sau litargă şi este cedat la răcire etc. Dioxidul de carbon este absorbit de hidroxidul de

potasiu. Procesul de disociere a fost reprezentat pînă în anul 1928 prin reacția lui H. Sainte-Claire Deville (1858):

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2$$

Cu un aparat indicat în fig. 103, M. Z. Löwenstein (1906) a măsurat presiunea parțială a hidrogenului rezultat din disocierea apei care traver-

Tabelul 58. **Constanta de disociere a apei**

Temperatura, °K	lg K_{exp}.
0—1200	—
1300	—14,00
1500	—11,41
1700	— 9,28
2150	— 6,09
2300	— 5,08
2500	— 4,40
3000	— 2,865

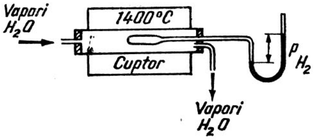


Fig. 103

sează peretele unui tub de iridiu, cu un manometru la un capăt. Plecînd de la apa pură, p_{O_2} este egală cu jumătate din p_{H_2}. Temperatura cuptorului fiind cunoscută se poate calcula $K_p(T)$. W. Nernst și von Wartenberg au calculat gradul de disociere la alte temperaturi. Calculul este aproximativ, întrucît ar trebui să se cunoască variația lui Q_p cu temperatura, ceea ce nu este cazul. Peste 2000°C se disociază moleculele de oxigen, iar peste 2500°C cele de hidrogen.

Valorile constantei de disociere a apei sînt trecute în tabelul 58. Fracțiunea de disociere x are valorile: $10^2x = 0,0073$ la 1126°K, 0,034 la 1288°K, 0,77 la 1984°K, 4,3 la 2369°K, 8,6 la 2488°K și 11,1 la 2656°K. Gradul de disociere variază și cu presiunea. Astfel, la 2500°K acesta este 1,98 la 10 atm, 3,98 la 1 atm, 8,16 la 0,1 atm și 16, 1 la 0,01 atm.

Becul Bunsen disociază apa. Apar benzi ale flăcării la 3064 Å și 2811 Å, care se pun pe seama radicalului OH. Pe baza acestei observații K. F. Bonhöffer (1925—1928) propune următoarea schemă de disociere:

1) $2H_2O \rightleftarrows H_2 + 2HO$ 3) $2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4OH$

care se combină cu

2) $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ 4) $H_2 + O_2 \rightleftarrows 2OH$

S-au determinat spectroscopic constantele de disociere ale echilibrelor 1, 2, 4. Aceste valori arată că imaginea lui K. F. Bonhöffer conduce la o estimare exagerată a disocierii.

Apa este unul dintre cei mai importanți dizolvanți. Apa dizolvă electroliții (acizi, baze, săruri) și o serie de combinații nepolare anorganice și organice. Reacțiile biochimice din organismele vii între substanțele

organice (zaharuri, proteine etc.) au loc în apă. Solubilitatea se datorește formării unor legături slabe între moleculele de apă și ionii sau moleculele dizolvate. Fenomenul se numește solvatare sau hidratare. Se dizolvă în apă substanțele neutre care conțin grupe hidroxil HO capabile să formeze legături de hidrogen cu moleculele de apă. Apa dizolvă compușii polari ai căror ioni se înconjoară cu o atmosferă de molecule de apă reținute prin forțe iondipolice.

Apa pură are o conductibilitate mică, explicată de teoria disocierii a lui S. Arrhenius:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Constanta acestui echilibru este $K = 1{,}04 \cdot 10^{-14}$ la 25°C. Aceasta crește cu temperatura. Cînd $[H^+] = [OH^-]$ apa este electric neutră. Toate soluțiile cu $pH < 7$ sînt acide, cele cu $pH > 7$ sînt bazice. În procesele de neutralizare și de formare a unei molecule de apă se degajă 13,7 kcal:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Apa poate fi considerată ca o bază sau un acid bazic care se disociază în două trepte:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

$$HO^- \rightleftarrows H^+ + O^{2-}$$

Apa pură este greu de electrolizat din cauza conductibilității slabe. Ionizarea fiind mică intensitatea de curent este mică. Adăugînd acid sau bază apei se degajă oxigen la anod și hidrogen la catod, fără ca electrolitul să ia parte la electroliză în mod aparent. În realitate, în cazul acidului degajarea gazelor se datorește unor reacții secundare:

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+ ;\ H_2O + A^- = AH + HO^- ;\ 2HO^- = H_2O + O^{2-}$$

Pe platină lustruită este necesară o tensiune de descompunere a apei de 1,68 V, pe cînd pe platină platinată 1,08 V. Se zice că platina lustruită provoacă o supratensiune. Electroliza apei este folosită pentru obținerea industrială a oxigenului și hidrogenului.

Proprietăți chimice. Apa dă naștere la reacții de oxidare, reducere, hidroliză, hidratare și are în unele reacții un rol catalitic. Apa poate deplasa dintr-o sare un acid sau o bază mai slabă decît ea. Acesta este fenomenul de hidroliză. Pentru o sare derivată de la un acid AH și o bază BOH hidroliza este rezultatul coexistenței echilibrelor:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^- ;\ BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

$$H^+ + A^- \rightleftarrows HA ;\ B^+ + HO^- \rightleftarrows BOH$$

În cazul unei săruri care derivă de la un acid tare și o bază slabă, soluția are caracter acid. Cînd sarea provine de la o bază tare și un acid slab, soluția are caracter bazic. Cînd sarea derivă de la un acid slab AH și o bază slabă

BOH, cel mai tare dintre acești electroliți dă caracterul său soluției. Hidroliza progresează la ridicarea temperaturii. Dacă hidroliza este puternică, baza eliberată saturează soluția și excesul precipită ca bază hidratată, oxid anhidru sau sare bazică ; de exemplu :

$$3HgSO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 2HgSO_4 \cdot HgO$$

O sare derivată de la un acid slab și o bază slabă nu poate exista în soluție din cauza hidrolizei totale. Astfel tentativa preparării carbonatului feric nu dă rezultate din cauza hidrolizei acestuia cu formarea compușilor

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 = 3CO_2 + Fe_2O_3 + 6NaCl$$

În cazul sărurilor care derivă de la acizi și baze polivalente, hidroliza poate avea loc treptat. Fosfatul tripotasic hidrolizează treptat pînă la cel monopotasic, care nu mai hidrolizează :

$$K_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows K_2HPO_4 + KOH$$

$$K_2HPO_4 + H_2O = KH_2PO_4 + KOH$$

Cînd temperatura crește apa acționează ca oxidant. Evoluția sistemului depinde de antagonismul între hidrogen și corpul opus lui. Oxigenul tinde a se uni cu elementul cel mai electropozitiv. Reducătorii puternici și oxidanții puternici nu vor putea să existe în apa lichidă întrucît se descompun degajînd hidrogen, respectiv oxigen. Apa nu reacționează cu oxigenul, azotul, iodul, selenul, telurul, arsenul și antimoniul. Fluorul descompune apa cu eliberare de oxigen ozonizat, iar în mediu alcalin de difluorură de oxigen. Clorul reacționează cu apa la întuneric astfel :

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HCl + O_2$$

Reacția stă la baza procedeului H. Deacon. Cu bromul reacția are loc numai la lumină. La fierbere apa reacționează cu sulful, iar la rece în prezența sticlei alcaline drept catalizator :

$$2H_2O + 3S = SO_2 + 2H_2S$$

Fosforul descompune apa la 250°C dînd hidrogen fosforat și acid fosforos iar în prezența unui catalizator pe bază de cupru se formează acid fosforic și hidrogen :

$$P + 4H_2O = H_3PO_4 + 5/2H_2$$

Borul reacționează la roșu iar siliciul amorf impur descompune apa fierbinte cu producere de hidrogen și silice. Siliciul cristalin reacționează la roșu. Cu carbonul au loc la roșu reacțiile următoare :

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

care sînt legate prin echilibrul :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Această reacţie este utilizată pentru a converti gazul sărac (amestec de azot şi CO) într-un amestec de azot şi hidrogen convenabil sintezei amoniacului. Ea este catalizată de negrul de platină şi oxidul feric. La 250°C apa reacţionează cu oxidul de carbon în contact cu carbonatul de nichel spre a forma cantitativ metan :

$$4CO + 2H_2O = 3CO_2 + CH_4$$

Reacţia metalelor cu apa este asemănătoare celei a metalelor asupra unui acid. Reacţia cu metalele alcaline este violentă la rece. Hidrogenul care se degajă se poate aprinde. În prezenţa buretelui de platină zincul, fierul şi plumbul degajă hidrogen.

Apa are mare rol în coroziunea metalelor. Se poate forma un oxid care să protejeze metalul. Atacul este mai puternic în prezenţa oxigenului şi a dioxidului de carbon.

Unii oxizi sau săruri se pot oxida pe seama apei cu eliminare de hidrogen. Oxidul de mangan MnO se oxidează la MnO_2, dioxidul de uraniu UO_2 la U_3O_8 cu eliberare de hidrogen. În mediu acid sărurile de crom (II) se oxidează eliberînd hidrogen, hexacianocobaltatul (II) de potasiu se comportă la fel. Dioxidul de azot formează acid azotic şi azotos care se descompune în acid azotic şi oxid azotic. Apa reacţionează cu clorurile de fosfor, arsen, sulf, bor, siliciu pentru a da acid clorhidric şi acidul nemetalului :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Apa distruge imediat sulfurile de bor, siliciu, aluminiu şi chiar magneziu cu formare de acid boric, silice, alumină şi oxid de magneziu şi degajare de hidrogen sulfurat :

$$SiS_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2S$$

Selenurile de bor, siliciu şi aluminiu se comportă la fel. Azoturile metalice formează cu apa amoniac. Unele fosfuri, ca de exemplu cea de calciu formează cu apa hidrogen fosforat :

$$P_2Ca_3 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

Siliciura de dimagneziu formează monosilan care se aprinde :

$$SiMg_2 + 2H_2O = SiH_4 + 2MgO$$

Carburile de sodiu, potasiu, litiu, calciu, bariu şi stronţiu formează cu apa acetilenă :

$$CaC_2 + 2H_2O = H_2C_2 + Ca(OH)_2$$

Carbura de aluminiu şi beriliu produce metan, cele de uraniu, cesiu, ytriu etc. produc simultan mai multe hidrocarburi. Carbura de mangan degajă un amestec de metan şi hidrogen.

Apa reacţionează cu amidurile metalice, imidele, nitrilii, cianamidele regenerînd amoniacul. Compuşii organo-metalici sînt distruşi de apă. Astfel metil-zincul formează metan şi hidroxid de zinc :

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

Compuşii organici pot fi hidrataţi sau hidrolizaţi. Prin reacţie cu apa, acetilena este transformată în aldehidă în mediu acid. Reacţia este catalizată de săruri de mercur (II). Etilena este transformată de apă în alcool, în mediu de acid sulfuric şi în prezenţa urmelor de cupru etc.

Umiditatea are un rol catalitic important în reacţiile care au loc în fază gazoasă. Oxidul de carbon nu se combină cu oxigenul sub influenţa unei scîntei în absenţa umidităţii. Hidrogenul şi clorul nu se combină la lumină. Un amestec uscat de clor şi hidrogen nu explodează prin încălzire. Acidul clorhidric nu este disociat de lumina ultravioletă în absenţa umidităţii. Dioxidul de azot nu se disociază la 55°C cînd este foarte uscat. El nu se formează din oxid de azot şi oxigen, dacă gazele au fost ţinute mai multe luni în prezenţa pentaoxidului de difosfor. La temperatura obişnuită amoniacul şi acidul clorhidric uscaţi nu se combină.

Vaporii de apă catalizează reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi oxizii de azot sau dioxidul de sulf, reacţiile de preparare a fosgenului sau a clorurii de sulfuril, fotoliza hidracizilor, halogenilor cu oxigenul, combustia sulfurii de carbon etc.

Influenţa umidităţii asupra procesului de oxidare a unor elemente (metale alcaline, Ca, Hg, C, P, S) nu a putut fi explicată. Vaporii unor acizi uscaţi au o acţiune mai lentă. Astfel, acidul clorhidric uscat atacă mai lent plumbul, aluminiul, carbonaţii metalelor alcalino-pămîntoase etc.

Formarea apei din hidrogen şi oxigen este catalizată de apă, care este şi produsul de reacţie. Se spune că avem de-a face cu o autocataliză. O reacţie autocatalizată este adesea explozivă. Se utilizează ca deshidratanţi acizi sau anhidride ca : P_2O_5, HPO_3, H_2SO_4, baze sau oxizi bazici ca : CaO, KOH, NaOH, săruri anhidre ca $CaCl_2$, Na_2SO_4, $Mg(ClO_4)_2$ şi geluri absorbante (în special gel de silice). Pentru a usca un gaz sau un lichid este foarte indicat sodiul cu condiţia ca el să nu acţioneze chimic şi ca hidrogenul format să nu deranjeze reacţia.

Determinare. Prezenţa apei poate fi pusă în evidenţă prin albăstrirea sulfatului de cupru anhidru, alb. Cu carbura de calciu degajă acetilenă. Determinarea apei se realizează prin pierderea la calcinare în etuvă. Pentru compuşii oxidabili, calcinarea se face în curent de gaz inert uscat (H_2, CO_2, N_2), cu condiţia să nu se antreneze alţi compuşi (NH_3, CO_2, HCl). O determinare a pierderii apei cu temperatura folosind balanţa gravimetrică a lui Guichard paralel cu studiul sistemelor cu raze X, spectrul Raman şi de absorbţie în infraroşu, arată rolul pe care îl are apa în substanţele respec-

tive. Procedeul lui G. B. Fischer (1935) constă în dozarea apei în dioxid de sulf lichid cu ajutorul iodului :

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

Reacţia se aplică în cazul carburanţilor, dizolvanţilor, alcoolilor. Se poate lucra deci volumetric, indicator fiind chiar reactivul (iodul). Pentru soluţii colorate se utilizează după W. Kaufmann şi Funke reacţia :

$$CH_3COCl + H_2O = CH_3CO_2H + HCl$$

Întrebuinţări. Apa este utilizată pentru obţinerea prin electroliză a hidrogenului şi oxigenului. Apa este cel mai important dizolvant. Apa serveşte la prepararea celor mai importanţi acizi anorganici (acidul sulfuric, acidul azotic). Apa serveşte la băut, la spălat, la producerea energiei electrice. Nu există ramură a industriei în care apa să nu aibă un rol important.

Hidraţi. Se numeşte hidrat, combinaţia care ia naştere prin fixarea unei molecule de apă la un compus oarecare. Este necesar să se distingă dacă este vorba de un hidrat definit, deoarece apa poate fi reţinută mecanic sau printr-un proces fizico-chimic de absorbţie.

Acest fapt se poate recunoaşte prin aceea că hidratul poate coexista mpreună cu produşii săi de deshidratare în echilibru cu vaporii de apă, a o presiune de vapori fixă, care nu depinde decît de temperatura la care se lucrează. Pentru a se pune în evidenţă formarea unui hidrat se utilizează un aparat care constă dintr-un balon legat printr-un tub de un manometru şi de un robinet. Balonul este plasat într-un termostat. Prin robinet, aparatul se izolează de exterior sau se pune în legătură cu o pompă de vid.

De exemplu, în balon se găseşte clorură de nichel divalent hexahidratată, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Efectuînd experienţa la o temperatură dată se observă o presiune de vapori constantă la 6,2 mm Hg, atît timp cît nu s-au extras patru molecule de apă. Această presiune indică un echilibru între $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ şi $NiCl_2 \cdot 2H_2O$. Imediat ce s-au extras cele patru molecule de apă, presiunea scade la echilibru la 2,1 mm Hg şi după ce s-au extras cinci molecule de apă, presiunea de vapori scade la 1,0 mm Hg. Presiunea scade la zero imediat ce s-a eliminat toată apa. Graficul din fig. 104 este o dovadă a existenţei hidraţilor : $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ şi $NiCl_2 \cdot H_2O$.

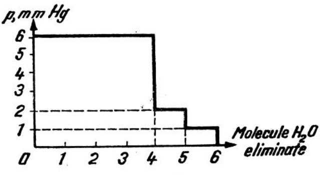


Fig. 104

În concordanţă cu legea fazelor, un sistem cu două componente ca acesta ($NiCl_2$ şi H_2O) şi cu trei faze (în primul caz soluţie saturată, hexa-

hidrat şi vapori ; în cel de-al doilea caz hexahidrat, dihidrat şi vapori şi în al treilea caz dihidrat, monohidrat şi vapori) are un singur grad de libertate. Urmează că la temperatură constantă, presiunea de vapori a sistemului este determinată şi independentă de compoziţie în condiţiile arătate.

A doua problemă care se pune este de a determina rolul apei în compusul respectiv. Unirea moleculelor de apă în compusul respectiv este adesea urmat de un rearanjament atomic mai profund, rezultînd un compus distinct de componenţi. Din studiile făcute asupra structurii cristaline a hidraţilor s-a ajuns la concluzia că apa de cristalizare este de mai multe feluri, ţinînd seama de rolul pe care îl are aceasta : apă de constituţie, apă de coordinaţie, apă de anioni, apă de reţea, apă zeolitică. Reţinerea apei în aceşti compuşi scade în ordinea enunţării lor.

Apa de constituţie. Acizii oxigenaţi ai metalelor grele şi amfotere precum şi oxizii hidraţi conţin apă de constituţie sub forma unor grupe hidroxilice.

Plumbaţii şi stanaţii alcalini conţin trei molecule de apă : $Na_2O \cdot SnO_2 \cdot 3H_2O$. Acestea sînt cedate la o temperatură mult peste 100°C. Fenomenul este însoţit de descompunerea substanţei. Faptul că s-au obţinut săruri cu mai puţin de trei molecule de apă, iar cele care conţin mai multă o pierd uşor arată că acestea provin de la anionul $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Îndepărtarea apei de constituţie duce la o distrugere a anionului complex.

În mod analog s-au formulat o serie de compuşi oxigenaţi ai antimoniului pentavalent : $LiSbO_3 \cdot 3H_2O$, $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$, adică sub forma unor hidraţi ai meta şi piroantimoniaţilor. Întrucît nu există analogie între structura acestor compuşi şi a celor analogi ai fosforului cît şi din studiul structurii „piroantimoniatului" de sodiu se conchide că acesta are structura $Na[Sb(OH)_6]$ şi este izostructural cu $Ag[Sb(OH)_6]$ (N. Schrewelius — 1938). Deci săruri ca $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$, $Cu(NH_3)_3 \cdot (SbO_3)_2 \cdot 9H_2O$ şi $LiSbO_3 \cdot 3H_2O$ se formulează : $[Mg(H_2O)_6]$ $[Sb(OH)_6]_2$, $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]$ $[Sb(OH)_6]_2$ şi respectiv Li $[Sb(OH)_6]$.

Acelaşi lucru se observă în cazul plumbiţilor, zincaţilor, staniţilor, cromiţilor etc. Toate aceste combinaţii cristaline conţin atîta apă legată sub formă de apă de constituţie cîtă corespunde formulării lor ca hidraţi : $Na[Zn(OH)_3] \cdot 3H_2O$, $Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $Na[Sn(OH)_3]$, $Na_3\,[Cr(OH)_6]$, $Ba_2\,[M(OH)_6]$ unde M = Zn(II), Co(II), Ca(II).

Tot sub formă de apă de constituţie se găseşte apa în oxizii hidrataţi ai elementelor tranziţionale. Astfel, hidroxidul de nichel (II) $Ni(OH)_2$ este un adevărat hidroxid care formează reţele stratificate în care există straturi de ioni OH. Acest hidroxid nu este un oxid hidratat $NiO \cdot H_2O$.

Apa conţinută în sărurile bazice aparţine tot acestei clase. Ca exemple tipice se cunosc o serie de hidroxosăruri. Astfel, atacamitul $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ şi malachitul $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ conţin în reţeaua lor grupe hidroxi. Structura

atacamitului (fig. 105) constă dintr-un strat de atomi metalici (cercuri mici) coordinați cu patru grupe OH și doi halogeni (cercuri mari) sau patru grupe HO, un OH și un Cl la alte distanțe, de succesiune *ABC* ··· care formează o structură tridimensională (A. F. Wels — 1949). Un alt caz interesant sînt oxihalogenurile de zirconiu: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

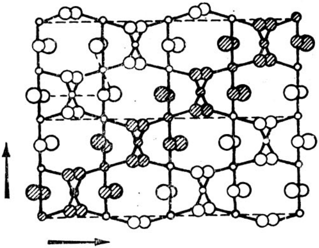


Fig. 105

și $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$. Formula structurală a oxiclorurii se poate scrie $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{10}]\,Cl_8 \cdot 12H_2O$ (A. Clearfield, P. A. Vaughan — 1956). De asemenea combinația $PtCl_4 \cdot 2H_2O$ trebuie scrisă $[PtCl_4(OH)_2]H_2$. În acest acid tetraclorodihidroxiplatinic, molecula de apă a dispărut aproape tot atît de complet ca și în acidul sulfuric.

Apa de coordinație. Uneori molecula de apă este coordinată la atomul central al unui ion complex. Există două tipuri principale de combinații complexe în care singurul lichid este apa. Unele au numărul de coordinație șase: $[M(H_2O)_6]^{x+}$ și altele patru: $[M(H_2O)_4]^{x+}$. Astfel, de exemplu se cunosc combinațiile $[Co(H_2O)_6]X_2$ unde $X = Cl^-$, Br^-, I^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, NO_3^- etc. Hexaacvocationi de tipul indicat mai sus formează de asemenea ionii divalenți ai elementelor Ni, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr și ionii trivalenți ai elementelor: Al, Cr, Fe, Mn, Ti. În mod analog se cunosc, de exemplu, sărurile complexe ale cuprului divalent $[Cu(H_2O)_4]X_2$ unde $X = SO_4^{2-}$, ClO_3^-, Br^-, SiF_6^{2-}. Tetraacvocationi mai formează Mn, Cr, Fe, Co, Ni.

Într-o combinație complexă apa se poate găsi concomitent ca apă de cristalizare și apă de coordinație. Prin apă de cristalizare se înțelege în acest paragraf altă apă decît cea de constituție și coordinație. Astfel, se cunoaște seria de cloruri hidratate ale cromului trivalent: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ și $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Apa de cristalizare și cea de coordinație se diferențiază în modul următor: în primul rînd în soluție, apa de cristalizare nu se poate distinge de dizolvant. În al doilea rînd, electrolizînd combinația într-un mediu neapos apa de coordinație migrează cu ionii respectivi la electrozi, pe cînd cea de cristalizare rămîne amestecată cu dizolvantul. Apa de coordinație urmează ionul complex în reacțiile

sale şi cînd poate fi înlocuită de amoniac, formează o amină de acelaşi tip. În cazul citat mai sus se cunosc combinaţiile: $[Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3$; $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$; $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$. În mod analog, sulfatul cuprului divalent pentahidratat se transformă în $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, reacţie care impune pentru hidrat formula $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. În general, apa de coordinaţie se poate pierde prin acţiunea căldurii numai la o temperatură mai înaltă decît cea de cristalizare. În acelaşi timp are loc o alterare profundă a hidratului. Astfel, sulfatul de cupru pentahidratat devine complet anhidru numai la 240°C.

Apa de anioni. Unii anioni, mai ales ionul sulfat, apar adeseori cu apă de cristalizare, deşi în soluţie nu s-a putut dovedi că există o hidratare a anionilor. Hidratarea anionilor se poate argumenta astfel: sărurile unui cation sînt în general fie toate hidratate, fie toate anhidre. Ionii fluor, sulfat, oxalat sînt hidrataţi aproape în toate sărurile lor chiar dacă cationul este normal anhidru ca în cazul $KF \cdot 2H_2O$, $AgF \cdot 2H_2O$.

Sulfaţii seriei magneziene de formulă generală $M''SO_4 \cdot 7H_2O$ în care $M'' =$ $=$ Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Cr trebuie formulaţi ca: $[(SO_4)\ (H_2O)]\ [M(H_2O)_6]$. Există şi alte săruri cu un număr impar de molecule de apă: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

Întrucît numerele de coordinaţie impare ale unor astfel de cationi sînt neuzuale, rezultă că cel puţin o parte din moleculele de apă constau din apă de anioni şi trebuie scrise: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Este interesant faptul că în cazul sulfatului de cupru se pierd uşor la încălzire patru molecule, pe cînd a cincea se pierde abia la 200 — 300°C. Structura acestui hidrat arată că legăturile de hidrogen au un rol special (C. A. Beevers, H. Lipson — 1934).

Apa de reţea. Se numeşte apă de reţea apa care ocupă anumite locuri în reţeaua cristalină însă care nu este legată chimic direct nici de anioni, nici de cationi. Astfel se cunosc o serie de hidraţi în care pentru fiecare atom de halogen există o moleculă de apă de cristalizare: $[Nien_3]X_2 \cdot 2H_2O$; $[Coen_3]Y_3 \cdot 3H_2O$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$ unde $X = Cl^-$, Br^-, I^-, $Y = Cl^-$ Br^- şi en = etilendiamină. Fiind puţin probabil ca această apă de cristalizare să fie legată de anioni se admite că ea ocupă locuri libere în reţeaua cristalină. Această apă de reţea s-ar putea lega prin legături de hidrogen de celelalte molecule de apă fără a aparţine cationilor sau anionilor.

Structura cristalină a alaunilor $(SO_4)_3M_2''' \cdot SO_4M_2' \cdot 24H_2O$ cu M''' = Ga, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Al şi M' = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Tl arată că şase molecule de apă sînt coordinate în jurul aluminiului, iar celelalte sînt libere putînd fi uşor cedate la deshidratare.

Hidraţii heteropoliacizilor $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 29H_2O$ conţin apă care ocupă spaţiile libere ale reţelei cristaline. Un număr de 17 molecule de apă formează o unitate structurală, pe cînd celelalte 12 nu sînt legate de aceasta sau de alţi ioni. Aceasta este apă de reţea (A. J. Bradley şi J. W. Illingworth — 1936).

Apa zeolitică. Se numeşte apă zeolitică acea apă de cristalizare care ocupă spaţii oarecare, fără preferinţă, în reţeaua cristalină. În cazurile anterioare de hidratare rezultă prin îndepărtarea apei o nouă fază solidă. Dimpotrivă, în cazul substanţelor cu structură stratificată cum sînt argilele, sărurile bazice şi hidroxizii metalelor divalente, semihidratul sulfatului de calciu şi altele, prin îndepărtarea apei nu se obţine o nouă fază.

Formarea hidraţilor. Printre factorii cei mai importanţi care contribuie la separarea unui hidrat din soluţie se numără în primul rînd solubilitatea sa. Variaţia solubilităţii cu temperatura se observă din curbele de solubilitate. Sulfatul de sodiu are cea mai mare solubilitate la 32,383°C (fig. 106). Peste această temperatură el este anhidru, iar sub această temperatură cristalizează un decahidrat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. La temperatura de 32,383°C există un echilibru între sulfatul anhidru, decahidrat, soluţia saturată şi vapori. Acesta este un punct de transformare. Hidratul se comportă ca o substanţă unitară.

Diclorura de calciu care formează mai mulţi hidraţi prezintă mai multe puncte de transformare la temperaturi şi concentraţii diferite. Curbele de solubilitate arată condiţiile în care se pot separa hidraţii între ei. Avînd un moment de dipol ridicat, moleculele de apă sînt susceptibile de a fi atrase şi reţinute în număr mai mic sau mai mare de ioni atît pozitivi cît

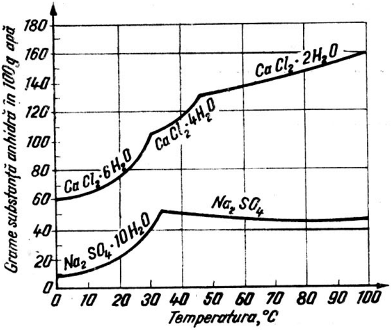


Fig. 106

şi negativi. Este semnificativ faptul că ionii care se hidratează cel mai uşor, sau mai abundent sînt cei mai mici sau aceia a căror sarcină este cea mai ridicată, adică aceia în jurul cărora cîmpul electric este cel mai intens. Astfel, din grupa I-a principală, numai litiul şi sodiul formează săruri hidratate. Dintre cele trei elemente consecutive cesiu, bariu, lantan,

primul formează o clorură anhidră, al doilea formează două cloruri cu una şi două molecule de apă iar al treilea două cloruri cu şase şi şapte molecule de apă (N. V. Sidgwich).

Stabilitatea hidraţilor. O substanţă care absoarbe apă din atmosferă se numeşte higroscopică. Astfel, de exemplu, diclorura de calciu absoarbe apă transformîndu-se întîi în monohidrat, apoi în dihidrat şi apoi în hexahidrat. Diclorura de calciu este deci o sare higroscopică.

Hexahidratul diclorurii de calciu poate absorbi în continuare apă din atmosferă cu care se poate forma o soluţie. O substanţă solidă care absoarbe apă transformîndu-se într-o soluţie se numeşte delicvescentă.

Există substanţe, ca de pildă, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ care pierd din apa de cristalizare în aer, pierzîndu-şi aspectul cristalin şi transformîndu-se într-o pulbere fină. Un astfel de fenomen se numeşte efluorescenţă.

Cunoscînd presiunile de vapori ale hidraţilor şi ale soluţiilor lor saturate şi presiunea vaporilor de apă din aer se poate prevedea dacă cristalul respectiv este delicvescent sau efluorescent. Pentru o serie de hidraţi aceste date sînt indicate în tabelul 59. Fiecare hidrat are deci presiunea sa de vapori specifică la o anumită temperatură.

Dacă presiunea de vapori a hidratului este mai mică decît presiunea de vapori a apei din atmosferă, sarea anhidră prin păstrare în aer se transformă în hidrat. Sarea respectivă este higroscopică.

Tabelul 59. **Presiunea de vapori a unor hidraţi la 20°C**

Hidratul	Presiunea de vapori, mm Hg		Proprietatea
	a hidratului	a soluţiei saturate	
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	2,5	7,5	Delicvescent
NH_4NO_3	—	10,5	Delicvescent
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5,1	16,0	Stabil
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	15,3	16,6	Efluorescent
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	6	—	—
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	24,2	—	Efluorescent

Dacă presiunea de vapori a apei în atmosferă este mai mare decît presiunea de vapori a soluţiei saturate a unui hidrat, sarea respectivă se transformă nu numai în hidrat, ci chiar într-o soluţie, adică este delicvescentă. Acest fenomen are loc pînă în momentul în care se formează o soluţie care are aceeaşi presiune de vapori ca şi a apei din aer.

Dimpotrivă, cînd presiunea de vapori a hidratului este mai mare decît presiunea de vapori a apei din atmosferă sarea este efluorescentă.

Admiţînd o zi normală în care presiunea de vapori a apei în atmosferă este 14 mm Hg, substanţele indicate în tabelul 59 se comportă în modul

indicat de ultima coloană. Sulfatul de cupru pentahidratat este stabil în aer, deoarece hidratul are o presiune mai mică iar soluția sa o presiune de vapori mai mare decît vaporii din aer. Într-o zi geroasă în care presiunea de vapori din aer este foarte mică, diclorura de calciu și azotatul de amoniu nu mai sînt delicvescente, iar într-o zi umedă de vară nici sulfatul de sodiu nu devine efluorescent.

Structura hidraților. Din punct de vedere structural, hidrații se clasifică în două categorii : unii care conțin molecule de apă izolate și alții care conțin molecule de apă legate prin legături de hidrogen.

Un alt punct de vedere ține seama de faptul că fiecare moleculă de apă, în general, are patru molecule vecine aranjate în vîrful unui tetraedru. Se ține seamă de speciile de molecule care ocupă aceste poziții (J. D. Bernal — 1953). Rezultă structuri în care moleculele de apă formează un compus tridimensional, un acvocomplex infinit, grupe de molecule de apă finite și molecule izolate.

Numărul de coordinație al ionilor este determinat de raportul razelor r_C/r_A. Cînd acest raport este mare, ionii au numere de coordinație mari : șase sau opt. Rezultă aranjamente octaedrice sau cubice și apa de cristalizare nu este necesară întrucît spațiul este bine ocupat. Din această categorie fac parte halogenurile metalelor alcaline, de pildă clorura de sodiu, iodura de cesiu etc. care sînt săruri anhidre.

Cînd raza cationului este mică în raport cu aceea a anionului, o structură cristalină stabilă nu mai este posibilă. Triclorura de aluminiu este instabilă sub formă de cristal tridimensional deoarece ionul Al^{3+} are raza 0,50 Å și ionul Cl^- are raza 1,81 Å. La raportul razelor de 0,28 ar fi posibilă cel mult o coordinație tetraedrică. Însă într-o coordinație tetraedrică nu au loc toți ionii clor și de aceea triclorura de aluminiu adoptă o structură stratificată. În apă, triclorura de aluminiu se hidratează. Raza ionului $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ este 3,3 Å. Acest ion poate veni în contact cu 12 ioni clor și poate forma o rețea stabilă.

În hidrații salini foarte bogați în apă ca $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ cantitatea de apă este așa de mare încît aceasta formează o rețea în care cationii și anionii sînt distribuiți foarte rar, astfel încît nici nu vin în contact ci doar stabilizează, prin sarcinile lor, rețeaua formată din moleculele de apă.

Tendința unui anion de a se hidrata crește cu sarcina și volumul, pe cînd tendința unui cation de a se hidrata crește cu sarcina și crește cu cît scade volumul (K. Fajans). Ionii cu valențe mari au tendința de a coordina un număr mare de molecule de apă. Repulsia electrostatică mutuală între moleculele de apă este mult mai mică decît pentru ionii de oxigen sau fluor, de volum comparabil, întrucît moleculele de apă sînt neutre. Pentru acest motiv se găsesc acvocomplecși ai căror cationi coordinează un număr de molecule de apă anormal de mare. De exemplu se

cunoaşte ennea-hidratul $[La(H_2O)_9](BrO_3)_3$ sau chiar $[Th(H_2O)_{12}](NO_3)_4$. În ennea-hidratul $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ există poliedrul dat în fig. 107.

Hidraţii gazelor. *Clatraţii.* H. D a v y (1911) a arătat că clorul solid conţine apă, iar M. F a r a d a y i-a dat formula $Cl_2 \cdot 10H_2O$. Se ştie astăzi că multe substanţe gazoase, dintre care gazele inerte (Ar, Xe, Rn), unele hidrocarburi (CH_4,C_2H_6), halogenii (Cl_2, Br_2) şi alţi compuşi (CF_4, PH_3, H_2S, H_2Se, CH_3Cl) etc. formează hidraţi. Aceşti hidraţi sînt combinaţii de incluziune ale acestor substanţe în reţeaua cristalină a gheţii (clatraţi). Aceste molecule străine sînt necesare pentru a asigura stabilitatea reţelelor cristaline respective. Cristalele acestor hidraţi sînt stabile numai la temperaturi joase şi uneori la presiuni înalte. Stabilitatea acestora se bazează pe existenţa unor forţe van der Waals şi deci creşte cu masa atomică. Mai stabil este hidratul clorului $Cl_2 \cdot 8H_2O$ care are o temperatură de descompunere de 9,6°C şi o presiune de descompunere de 250 mm Hg.

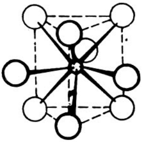


Fig. 107

Structurile propuse pentru aceşti hidraţi pornesc de la aranjarea moleculelor de apă într-o reţea foarte puţin compactă de tipul gheţii şi ocuparea golurilor respective. Formulele aproximative ale hidraţilor de acest tip sînt $M \cdot 6H_2O$, $M \cdot 8H_2O$ şi $M \cdot 17\,H_2O$ (M. v o n S t a c k e l b e r g — 1951, L. P a u l i n g şi R. E. M a r s h — 1952).

Prima formulă $M \cdot 6H_2O$ se explică plecînd de la o reţea cristalină cubică, a cărei celulă elementară este compusă din 46 molecule de apă care conţine opt goluri mici şi şase goluri mari. Diametrul golurilor mari este 5,9Å iar al celor mici de 5,2 Å. Dacă sînt umplute toate aceste goluri, ceea ce este cazul cu moleculele mai mici ca Ar, Xe, CH_4, C_2H_6, CO_2, SO_2, CH_3Cl, H_2S aceasta corespunde la $46/8 = 5 \cdot \frac{3}{4}$ molecule de apă la o moleculă M, adică unei formule aproximative $M \cdot 6H_2O$.

Cînd molecula care se înserează în reţeaua formată de moleculele de apă are dimensiuni mai mari, se ocupă numai golurile mai voluminoase ale reţelei adică $46/6 = 7{,}67 = M/H_2O$ molecule pe celulă, ca în hidratul de brom. În acest caz raportul $M/H_2O = 1/7\frac{2}{3}$. Deci, molecule ca clorul, bromul, bromura de metil posedă formule de acest tip adică $M \cdot 7\frac{2}{3}\ H_2O$ sau aproximativ $M \cdot 8H_2O$.

Într-o altă structură a gheţii, celula elementară conţine 136 molecule de apă. În această reţea există 16 goluri mici şi 8 goluri mari de 6,9 Å diametru. Umplerea golurilor mai mari furnizează raportul $M/H_2O = 1/17$. Această structură constă în împachetarea unor dodecaedre pentagonale cu hexakisdecaedre. Aceste goluri sînt ocupate de molecule ca CH_3I,

$CHCl_3$, C_2H_5Cl care posedă un volum mai mare. Tot în această structură există 16 cavități mai mici (diametru 4,8 Å) ceea ce permite obținerea unor hidrați dubli ca de exemplu $CHCl_3 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$. Aceste structuri mai complicate au fost prevăzute de W. F. Clausen (1951).

J. C. Platteeuw și J. H. van der Waals (1958) au calculat căldurile de formare ale hidraților gazelor și presiunile de disociere. Hidratul de xenon este mai stabil decît cel de argon. Aceasta indică influența predominantă, în hidrații cu cavități mari, a energiei de atracție F. London. Stabilitatea crește cu polarizabilitatea, însă aceasta poate indica o interacțiune F. London sau P. Debye. Numărul de coordinație mare face improbabilă intervenția forțelor F. London. Pentru o polarizabilitate foarte mare hidrații devin instabili.

Hidrații unor oxisăruri și hidroxizi. În substanțe de tip $M_mR_n \cdot xH_2O$ unde R este SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, O_2^{2-}, HO^- etc., coordinarea apei în jurul cationului depinde de raportul x/m.

Cînd raportul x/m este egal cu numărul de coordinație al cationului, atunci cationul M este înconjurat numai de molecule de apă.

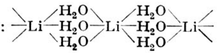
Cînd raportul x/m este mai mare decît numărul de coordinație al cationului, atunci cationul M este hidratat complet, în sensul că prima lui vecinătate constă numai din molecule de apă. Excesul de apă față de numărul de coordinație se găsește între ionii metalici hidratați și oxiioni.

În sfîrșit, cînd x/m este mai mic, atunci M este înconjurat parțial de apă, parțial de oxiioni.

Primul caz este ilustrat de hidrații $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ etc. Structura sulfatului de beriliu tetrahidratat este cea a clorurii de cesiu în care ionii $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ și SO_4^{2-} au rolul ionilor Cs^+ și Cl^- (C. A. Beevers și H. Lipson—1932).

Cazul al doilea este reprezentat de sulfatul de nichel heptahidratat $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (C. A. Beevers și C. M Schwartz—1935). Se menționează doar că a șaptea moleculă se găsește între ionii $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ și SO_4^{2-} pe de o parte și pe de altă parte două din moleculele de apă de coordinație formează trei contacte externe pe cînd celelalte patru cîte două contacte externe. Primul tip de apă posedă o vecinătate tetraedrică, iar al doilea una triunghiulară plană. Vecinătățile sînt completate de ioni de Ni^{2+}.

Ultima categorie de compuși este mai interesantă și reprezentată de un mare număr de hidrați. Se cunoaște un număr mare de trihidrați ai unor săruri de litiu : $LiR \cdot 3H_2O$ unde $R = Cl^-$, Br^-, I^-, ClO_3^- ClO_4^-, MnO_4^-, NO_3^-, BF_4^- (C. D. West — 1934). Structura cristalelor de $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (fig. 108) constă din succesiuni de octaedre formate din moleculele de apă în golurile căreia intră ioni de litiu.

Succesiunea :  asigură raportul $Li/3H_2O$

Distribuţia tetraedrică de sarcină a apei este asigurată prin contactul cu doi atomi de oxigen ai unui perclorat vecin şi cu doi ioni de litiu. Ionii perclorat plani se găsesc între coloanele infinite de apă. Liniile pline şi punctate din fig. 108 reprezintă legături de hidrogen. Structura fosfa-

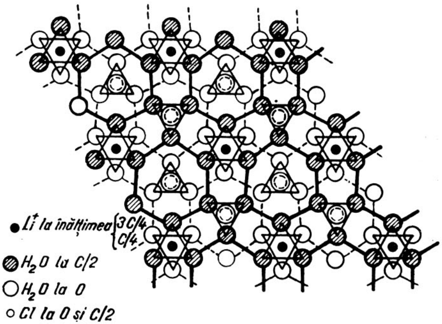


Fig. 108

tului de hidrogen şi de calciu dihidratat $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ este similară cu a ghipsului (v. fig. 153, Vol I).

Există un număr de săruri şi hidroxizi care cristalizează cu o singură moleculă de apă: $LiOH \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. În cazul hidroxidului de litiu (R. Pepinsky — 1939), fiecare component Li^+, HO^-, H_2O are patru vecini (fig. 109, *a*). Litiul este înconjurat de doi ioni hidroxil şi de două molecule de apă. Această grupă tetraedrică îşi împerechează o latură şi două vîrfuri, rezultînd un strat dublu, care se leagă lateral prin legături de hidrogen între ioni HO^- şi moleculele de apă (fig. 109, *b*).

Pentahidratul sulfatului de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ conţine ioni metalici hexacoordinaţi (C. A. Beevers şi H. Lipson — 1934). Totuşi, există numai patru molecule de apă ataşate fiecărui ion metalic. A cincea moleculă nu este ataşată cationului. Coordinaţia şase în jurul ionului cupru este realizată de patru molecule de apă şi de doi atomi de oxigen ai ionilor sulfat. A cincea moleculă de apă se găseşte între moleculele de apă ataşate cationilor şi atomii de oxigen ai ionilor sulfat. Legăturile acestei molecule de apă cu cele două molecule de apă între care se găseşte şi cu cei doi atomi de oxigen ai unor ioni sulfaţi diferiţi sînt legături de hidrogen (fig. 110).

Hidraţii halogenurilor. Fluorurile se deosebesc de celelalte halogenuri nu numai prin tipul de legătură care se reflectă în diferenţe între structurile cristaline ci şi prin modul în care formează hidraţi. În unele cazuri numai fluorurile sînt hidratate, în altele, invers. O altă diferenţă constă

în faptul că în fluoruri apare posibilitatea formării legăturilor de hidrogen — F. ... H—O—H.

Dihidratul fluorurii de potasiu are o structură simplă în care fiecare ion K^+ și fiecare ion F^- este înconjurat de două molecule de apă și

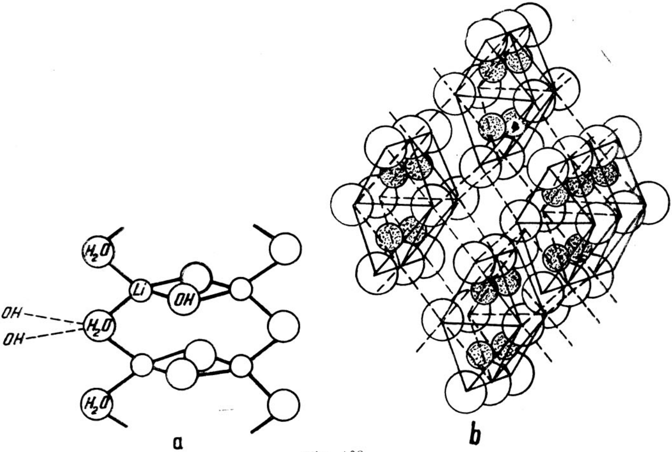


Fig. 109

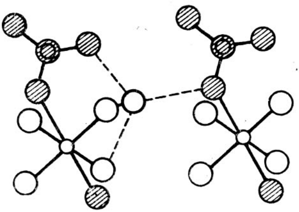


Fig. 110

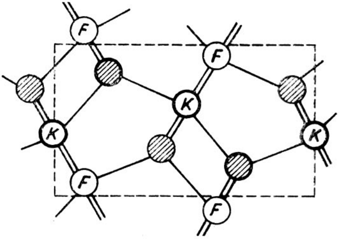


Fig. 111

patru ioni de semn opus, iar vîrfurile unui octaedru foarte deformat (T. H. Anderson și E. C. Lingafelter — 1951). O proiecție a structurii cristalului $KF \cdot 2H_2O$ este dată în fig. 111. Cercurile groase reprezintă

atomi care se găsesc în planul figurii, iar cele subțiri la 2 Å deasupra și dedesubtul planului. Cercurile hașurate reprezintă molecule de apă care își manifestă caracterul lor tetraedric.

Mai bine studiați sînt hidrații clorurilor și bromurilor care se aseamănă din punct de vedere structural. Structurile halogenurilor hidratate ale elementelor electropozitive constau din cationi, anioni și molecule de apă cu vecinătate tetraedrică. Forțele de legătură sînt electrostatice. Halogenurile unor metale mai puțin electropozitive conțin legături cu un caracter covalent. În acest caz, polaritatea apei este mai puțin evidentă, cum rezultă din vecinătatea care nu mai este tetraedrică. Cei mai simpli hidrați ai halogenurilor sînt cei în care numărul de molecule de apă coincide cu numărul de coordinație ale metalului : $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Dacă factorii care ar determina structura $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ar fi numai volumul ionilor $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ și Cl^-, hidratul ar trebui să cristalizeze în rețeaua fluorinei (K. R. Andress și J. Gundermann — 1934). În această rețea o moleculă de apă ar trebui să vină în contact cu patru ioni Cl^-. Diclorohexamina de magneziu $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ cristalizează în rețeaua fluorinei însă $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ are o structură monoclinică în care o moleculă de apă vine în contact numai cu doi ioni Cl^-, ceea ce reflectă un caracter covalent. Diclorura de stronțiu hexahidratată formează lanțuri de ioni metalici înconjurați de nouă molecule de apă ca în fig. 112 (A. T. Jen-

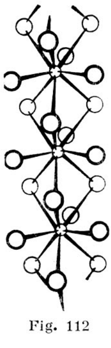


Fig. 112

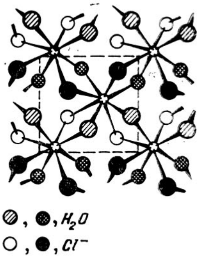


Fig. 113

sen — 1940). Tot o structură în lanțuri prezintă tetraclorostanatul (II) de potasiu monohidratat $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ (H. Brasseur și A. de Rassenfosse — 1939) în care octaedrii $SnCl_6$ se leagă prin două laturi opuse. Ionii de potasiu și moleculele de apă se găsesc între aceste lanțuri.

Dihidratul diclorurii de bariu şi de stronţiu formează structuri în pături, în care fiecare ion metalic este înconjurat de patru molecule de apă şi de patru ioni de clor în poziţii diferite (A. T. J e n s e n — 1943 — 1945). Se observă din fig. 113 că există două feluri de molecule de apă şi de ioni

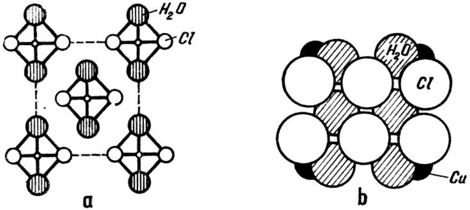


Fig. 114

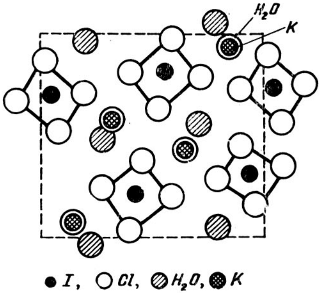


Fig. 115

de clor. Cei de un fel sînt în faţa planului hîrtiei care conţine ionii metalici şi cei de celălalt fel dedesubtul planului hîrtiei.

Dihidratul diclorurii de cupru (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ cristalizează în sistemul ortorombic. Moleculele de apă şi ionii de clor posedă un aranjament de tip clorură de cesiu distorsat. Atomii de cupru se găsesc în centrul unui pătrat. O elevaţie a structurii (fig. 114, *b*) şi o proiecţie pe direcţia axei *c* este dată în fig. 114, *a*.

Dintre structurile halogenurilor complexe se indică cea a $KICl_4 \cdot H_2O$ (R. J. E l e m a, J. L. d e B o e r, A. V o s — 1963). Aceasta posedă o simetrie monoclinică cu patru molecule în celula elementară (fig. 115).

Anionul ICl_4^- nu are o simetrie perfect plană ci puțin piramidală, cu iodul în vîrful piramidei.

Hidrații unor acizi. Structura cristalină a unor hidrați ai acizilor este interesantă de studiat deoarece oferă posibilitatea de a decide dacă molecu-

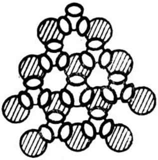


Fig. 116

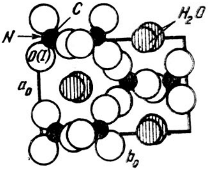


Fig. 117

lele de apă acceptă protoni cu formarea ionilor oxoniu H_3O^+. Astfel, monohidratul acidului clorhidric (fig. 116) este constituit din straturi alternative de atomi de oxigen și de clor (Y. K. Yoon și G. B. Carpenter — 1959). Fiecare atom are trei vecini piramidali astfel încît se pare că unitățile sînt Cl^- și ioni H_3O^+. Distanța O—H ...Cl este 2,95 Å și unghiurile dintre legături sînt de 110°.

Spectrele în infraroșu ale monohidraților acizilor HCl, HF, HBr, în stare solidă arată prezența unor grupe piramidale H_3O^+ similare moleculelor izoelectronice NH_3 (C. C. Ferriso și D. F. Hornig—1955). Spectrele de rezonanță magnetică nucleară arată că la monohidrații mai multor acizi, cei trei atomi de hidrogen se găsesc în vîrfurile unui triunghi echilateral (D. E. Bethell și N. Sheppard — 1953).

Cristalele monohidratului acidului percloric au o structură similară sulfatului de bariu. Ionul perclorat are o structură piramidală ca și ionul sulfat. Nu există nici o dovadă pentru existența unor legături de hidrogen cu un număr mic de vecini, de care acest atom de oxigen al moleculei de apă să fie mai apropiat. Pentru aceste motive acest monohidrat se formulează ca un perclorat de oxoniu $(H_3O)^+ ClO_4)^-$. Ionul oxoniu este înconjurat de o cavitate formată din 12 atomi de oxigen ai ionilor perclorat la distanțe de 2,9—3,4 Å. Este posibil ca ionii oxoniu să se poată orienta liber în această cavitate (F. S. Lee și G. B. Carpenter — 1959).

Monohidratul acidului azotic $HNO_3 \cdot H_2O$ cristalizează în sistemul ortorombic. În această structură moleculele de acid azotic sînt plane. Fiecare moleculă de apă este legată de trei atomi de oxigen ai unor grupe diferite NO_3 prin legături de hidrogen la distanța 2,54; 2,61 și 2,68 Å (V. Luzzati — 1951). O proiecție în direcția axei *c* este dată în fig. 117. Se formează pături din grupele $HNO_3 \cdot H_2O$ care se așază paralel cu axa *c*.

SULFUL

Simbol S; $Z = 16$; Masă atomică = 32,064

Existînd în natură în stare nativă, sulful a fost cunoscut de multă vreme. Dioscoride (sec. I) l-a citat ca remediu în bolile de piele, Homer în Iliada, ca desinfectant, iar Pliniu a arătat că arde în întuneric cu o flacără ce conferă asistenței figuri de mort. Grecii și romanii utilizau oxizii de sulf la afumare și albire. Alchimiștii înțelegeau prin combustibili materii diverse care conțineau „sulf" pe care îl priveau ca o condensare a materiei focului. În secolul al XV-lea Basilius Valentinus l-a preparat prin condensare. G. Agricola (1556) a descris extracția sulfului. G. E. Stahl consideră sulful format din acid sulfuric și flogistic. A. L. Lavoisier l-a recunoscut ca element. Numele său provine de la cuvîntul latin *sulfurum*. De la numele grec „deion" provine prefixul thio utilizat pentru a defini anumiți compuși.

Stare naturală. Sulful se găsește în natură atît în stare nativă cît și sub formă de combinații. În scoarță se găsește în proporție de 0,12% (F. W. Clarke — 1924) iar în apa mărilor 0,05%. Meteoriții conțin sulf.

În stare nativă, sulful s-a format mai ales în jurul vulcanilor. Acest sulf s-ar forma prin reacția hidrogenului sulfurat cu dioxidul de sulf din emanațiile vulcanice:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

prin oxidarea hidrogenului sulfurat din sulfuri cu oxigenul din aer, prin depunerea sulfului din apele subterane bogate în hidrogen sulfurat, prin dezagregarea sulfurilor metalice și prin reducerea ghipsului de către substanțele organice la sulf și hidrogen sulfurat ușor oxidabil:

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2\,H_2O = CaCO_3 + H_2S + H_2O$$

$$2\,H_2S + 2\,H_2O + O_2 = 4\,H_2O + 2\,S$$

Se găsește în Sicilia (puritate 25—40%), în Texas, Louisiana, Mexic, (Istmul Tehuantepec), în Caucaz, Java, Galiția, Spania, Croația, Siberia, Noua Zeelandă, Japonia, Chili (Chillan). În general, sulful nativ este amestecat mai mult sau mai puțin cu anumite roci, calcare, ghips, nisip etc.

Sulful se găsește în natură și sub formă de sulfuri: Ag_2S argiroză, As_2S_2 realgar, As_2S_3 orpiment, Cu_2S calcozină, FeS_2 pirită, HgS cinabru, MoS_2 molibdenită, NiS mileriță, PbS galenă, Sb_2S_3 stibină, ZnS blendă, $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ pirargiriță, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ calcopiriță, $AsCoS$ cobaltină, $AsFeS$ mispichel și altele. Pirita servește la fabricarea acidului sulfuric. Cristalele cubice aurii și dure serveau altă dată ca mijloc de aprindere a focului (*pyr* = foc).

Una din teoriile asupra constituției pămîntului susține că sub pătura externă de silicați (1200 km) se găsește una de sulfuri și oxizi ai metalelor grele (pînă la 3000 km).

Sulful se mai găsește în natură și sub formă de sulfați solubili sau insolubili. Ultimii formează zăcăminte. Dintre aceștia se citează : $CaSO_4$ anhidritul, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ghipsul, $MgSO_4 \cdot H_2O$ kiserita, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sarea lui J. R. Glauber, $SrSO_4$ celestina, $BaSO_4$, baritina, $PbSO_4$, anglezita, $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$ glauberita etc.

La evaporarea mărilor interioare, în epocile geologice, sulfații de magneziu și potasiu s-au depus în partea superioară a zăcămintelor de sare. În apa mărilor și oceanelor s-au concentrat sulfații solubili. Apele termale conțin sulf sub formă de hidrogen sulfurat. Petrolul și cărbunii conțin sulf sub formă de pirită sau sub formă organică (1—1,5%), din care se dezvoltă hidrogen sulfurat la prepararea gazului de iluminat. Se găsește în esența de muștar, în ceapă, usturoi și hrean. Corpul omenesc conține circa 0,2% sulf.

Unele bacterii ca *Thiospirillium* și alge ca *Beggiatoa alba*, *Chromatium okeini* își obțin energia necesară vieții prin oxidarea sulfului. *Bacterium hidrosulfureum ponticum*, reduce sulfații și sulfiții la sulfuri, iar *Spirillium desulfuricans* reduce sulfații la sulf. După W. Lindgren (1923), sulful urmează un ciclu în natură.

Extragerea sulfului. Existînd în natură în stare nativă se pune problema extragerii și purificării sale. În Sicilia sulful se obține din minereuri bogate în sulf nativ (25—40%).

Mineralul se topește într-un cuptor sub forma unui bloc (calcarone) cu un plan înclinat (povîrnișul unei coline) folosind drept combustibil chiar sulful. Cuptorul acoperit conține o serie de canale prin materialul brut pentru circulația aerului. Minereul arde la partea inferioară și topește restul sulfului care se separă de impurități (calcar, ghips etc.), se scurge pe planul înclinat și se adună într-un bazin (fig. 118). Se obține astfel

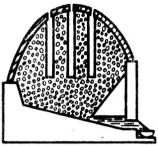


Fig. 118

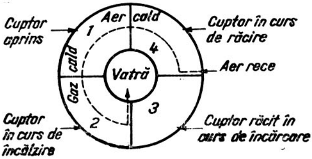


Fig. 119

50—70% din sulful brut. O parte se pierde ca dioxid de sulf iar o altă parte sub formă de sulfură de calciu, rezultată prin acțiunea sulfului asupra ghipsului. Operația durează două, trei luni.

Un progres în extragerea sulfului se realizează prin sistemul cuptoarelor (forni). Acesta constă în mai multe cuptoare așezate ca în fig. 119. Cuptorul *1* funcționează cu aer preîncălzit în cuptorul *4* care s-a stins. În același timp cuptorul *3* este golit și încărcat. Gazele din cuptorul *1*

trec în cuptorul *2* care se încălzește. Cînd combustia se termină în cuptorul *1* și cuptorul *3* este reîncărcat, se aprinde cuptorul *2* și se descarcă cuptorul *4*. Randamentul ajunge la 70% și dioxidul de sulf poate fi recuperat pentru fabricarea acidului sulfuric.

Actualmente se utilizează cuptoarele regeneratoare ale lui R. Gill (1880), constituite dintr-o serie de celule în care se utilizează fie căldura de ardere a sulfului, fie cărbuni. Gazele calde care rezultă în prima celulă încălzesc pe următoarele. Camerele sînt lipite și zidite într-un masiv de beton prin care trece un curent de aer. Aceste cuptoare pot funcționa continuu. Încălzirea fiind mai metodică, rezultă economie de combustibil, pierderea unei cantități mai mici de dioxid de sulf în atmosferă și un randament de 70—75%.

Extragerea sulfului cu vapori de apă, în autoclavă de circa 3 m^3 la 140°C (procedeul Lenfant) și sub presiune de 4 kg, este un progres, însă fiind scump, din cauza combustibilului nu se folosește în Sicilia. Topirea necesită circa 12 ore. Prin această metodă se evită formarea dioxidului de sulf dăunător dezvoltării plantelor și sănătății lucrătorilor. Se poate extrage astfel sulful din minerale mai sărace cu un randament de 80—90%.

În Statele Unite (Louisiana și Texas) stratul de sulf (80 m) se găsește la o adîncime de circa 150—250 m. Din cauza nisipurilor mișcătoare nu se pot săpa galerii. Extracția se face începînd din anul 1900, prin procedeul H. Frasch (1903, 1906). Se forează puțuri verticale în care se introduc trei coloane de sondare concentrice (fig. 120). Prin spațiul dintre primele conducte exterioare se introduc vapori de apă supraîncălziți la 160°C, sub o presiune de 7 kgf. Aceștia venind în contact cu sulful îl topesc. Prin conducta centrală se introduce un curent de aer cald comprimat, care emulsionează sulful lichid și-l aduce la suprafață prin spațiul dintre tubul central și cele exterioare. Emulsia de apă, sulf și aer este prinsă în bazine mari din lemn. Sulful se solidifică, obținîndu-se un produs de puritate 99,5%, care poate fi utilizat în industrie fără purificare.

Cărbunii conțin 1—1,5% sulf. La fabricarea gazului de iluminat se degajă hidrogen sulfurat (disulfură de carbon și tiofen). Cantitatea de căldură dezvoltată prin arderea hidrogenului sulfurat la sulf fiind prea mare, reacția este greu de condus. Pentru aceasta se arde complet 1/3 din acest gaz în prima etapă. Gazele de combustie reacționează în a doua etapă cu celelalte două treimi din gazele nearse. În etapa a doua nu se degajă decît 17,5 kcal/mol H_2S, ceea ce reprezintă o energie puțin superioară topirii sulfului. Acest fapt face ca reacția respectivă să fie mai ușor de condus. Puritatea sulfului obținut este 99%. Reacțiile celor două etape sînt :

$$H_2S + 3/2\,O_2 + 6\,N_2 = SO_2 + H_2O + 6\,N_2 \qquad \Delta H = -124 \text{ kcal}$$

$$2H_2S + SO_2 + H_2O + 6N_2 = 3S + 3H_2O + 6N_2 \qquad \Delta H = -35 \text{ kcal}$$

Gazul de iluminat este purificat prin reținerea hidrogenului sulfurat pe hidroxid de fier (III) (masă Laming) cu care formează sulf și sulfură de fier :

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O \qquad \Delta H = -\ 46\,\text{kcal}$$

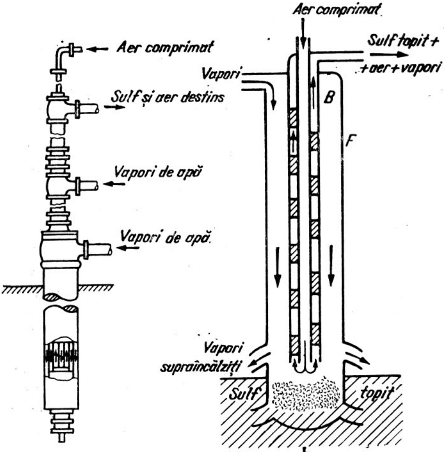


Fig. 120

Sulfura de fier (II) se poate oxida cu aer, parțial sau total la dioxid de sulf, sau se poate extrage sulful în disulfură de carbon sau în sulfură de amoniu apoasă :

$$2\,FeS + 3/2\,O_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 2\,S \qquad \Delta H = -133\ \text{kcal}$$

Temperatura trebuie să rămînă sub 50°C, pentru a evita formarea dioxidului de sulf. Masa de epurare este saturată cînd conține 50% sulf. Această masă se poate utiliza pentru obținerea dioxidului de sulf prin prăjire, care apoi se poate transforma în acid sulfuric. Masa de epurare se poate regenera extrăgînd sulful cu disulfură de carbon.

Hidrogenul sulfurat se poate oxida în prezența cărbunelui activ mai ales în uzinele de sinteză a amoniacului. Sulful este extras cu o soluție de sulfură de amoniu, care îl dizolvă ca polisulfură. Sulful se extrage din soluție prin distilare fracționată (BASF Oppau).

În procedeul thylox, hidrogenul sulfurat este absorbit de o soluţie de arsenat de sodiu şi amoniu care apoi este oxidat cu aer pentru a precipita sulful. Sulful se extrage şi din unele gaze naturale (Lacq Franţa; Canada şi S.U.A.).

Hidrogenul sulfurat conţinut în gazul de apă este oxidat de aer, în prezenţa cărbunelui activ, iar sulful pus astfel în libertate este extras cu polisulfură de amoniu din care apoi se recuperează sulful (procedeul V. Engelhardt).

Procedee de extragere a sulfului bazate pe flotaţie au fost folosite în Franţa şi actualmente în Columbia şi California. Se aplică rocilor care conţin puţin sulf. Flotaţia se face cu gazolină (gas-oil) şi ulei de pin.

În Anglia se obţineau altădată cantităţi mari de sulf din sulfură de calciu. Această sulfură era descompusă prin tratare cu anhidridă carbonică şi apă (A. M. Chance):

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat, astfel format, era ars incomplet cu aer în cuptoare C. F. Claus prin care era trecut, peste oxid de fier sau bauxită. Are loc reacţia:

$$H_2S + 1/2O_2 + N_2 = S + H_2O + N_2 \qquad \Delta H = -35\ \text{kcal}$$

Acest amestec se aprinde la 350°C. Vaporii de apă şi de sulf se condensează în camere. Sulful se topeşte şi se scurge din aceste camere. El este foarte curat.

Procedeul A. M. Chance — C. F. Claus se mai foloseşte şi astăzi pentru obţinerea sulfului din ghips şi baritină. Prin încălzire cu cărbune, aceste substanţe sînt transformate în prealabil în sulfură de calciu şi respectiv de bariu:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

Sulfura de calciu sau de bariu se tratează cu un acid pentru a elibera hidrogenul sulfurat cu care se lucrează ca mai sus:

$$CaS + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S$$

S-au utilizat şi alte sulfuri încălzindu-le la alte temperaturi mai înalte, într-un curent de dioxid de carbon. De exemplu, sulfura de zinc, sulfura de fier divalent reacţionează astfel:

$$ZnS + CO_2 = ZnO + CO + S$$

$$FeS + CO_2 = FeO + CO + S$$

Metoda prezintă inconveniente întrucît necesită o temperatură prea înaltă şi o parte din sulf reacţionează cu oxidul de carbon dînd oxisulfură de carbon COS care este toxică.

Rafinarea sulfului. Sulful obţinut mai ales prin procedeul calcaronilor conţine bitumuri, nisip şi alte substanţe minerale; el trebuie supus unei distilări. Prin distilare se îndepărtează impurităţile minerale (H. V. Wartenberg — 1956).

Sulful brut este introdus într-un cilindru de fontă care se încălzeşte deasupra punctului de fierbere al sulfului, la circa 450°C. Vaporii se condensează într-o cameră mare din plumb prevăzută cu supape de siguranţă pentru a lăsa să iasă aerul. Cînd temperatura de condensare nu depăşeşte punctul de topire al sulfului (sub 112°C) şi distilarea este condusă lent, sulful se depune pe pereţii camerei sub forma unei pulberi fine care poartă numele de floare de sulf. Dacă distilarea este condusă repede, temperatura fiind superioară punctului de topire al sulfului, se obţine sulf lichid care se toarnă în forme conice de lemn obţinînd sulf căpăţînă şi sulf în bare sau drugi dacă se întrebuinţează forme cilindrice.

Floarea de sulf conţine mult sulf amorf, insolubil în disulfură de carbon, apoi anhidridă sulfuroasă, fier, arsen de care se separă greu. O rafinare se poate face menţinînd un anumit timp sulful topit la o temperatură de 120—130°C, inferioară temperaturii de aprindere în aer (250°C). Materiile bituminoase se volatilizează sau se oxidează. Sulful care provine din depozitele vulcanice sau pirite conţine arsen, selen, telur. Obţinerea sulfului pur în laborator constă dintr-o topire şi o filtrare prin vată de sticlă la cald. Se elimină apoi prin distilare în vid impurităţile de fier, arsen, calciu, anhidridă sulfuroasă şi diverse substanţe organice. R. F. Bacon şi R. Fanelli (1942) au instituit o metodă de purificare prin fierberi, distilări şi filtrări repetate.

Proprietăţi fizice. Potenţialul de ionizare a unui electron al atomului de sulf este de 10,35 eV. Prin ionizarea unui electron se formează ioni S^+. Potenţialul de ionizare a doi electroni este 23,4 eV. Se formează ioni S^{2+}. Pentru trei electroni, potenţialul de ionizare este 35 eV cu formarea ionilor S^{3+}. Pentru patru electroni potenţialul de ionizare este 47,29 eV, cu formarea ionilor S^{4+}. Pentru cinci electroni, potenţialul de ionizare este 72,5 eV cu formarea ionilor S^{5+} şi, în sfîrşit pentru şase electroni 88 eV cu formarea ionilor S^{6+}. Raza ionului S^{2-} este 1,84 Å. Raza atomului de sulf este 1,05 Å, a ionului S^{2+} este 0,85 Å şi a ionului S^{6+} este 0,15 Å. Pentru ionii pozitivi, raza scade cu creşterea valenţei de la 1,05 Å (S_{atom}) la 0,15 Å pentru S^{6+}. Sulful fiind mai puţin electronegativ decît oxigenul reţine mai puţin electronii săi pe care îi pune uşor în comun cu alte elemente. Această proprietate se poate manifesta faţă de el însuşi, de unde tendinţa de polimerizare. Spre deosebire de molecula de oxigen, molecula S_2 este foarte instabilă.

Atomul de sulf posedă în stratul de valenţă şase electroni, motiv pentru care are tendinţa de a cîştiga doi electroni de la un alt atom de

sulf, spre a-şi completa octetul. Se formează astfel cicluri S_8 sau lanţuri de atomi de sulf. Molecula ciclică S_8 nu este plană (fig. 121).

Peste 119,5°C sulful este fluid, deoarece moleculele S_8 au o simetrie practic sferică şi se pot mişca uşor. Peste 160°C variază culoarea, densitatea, indicele de refracţie, ceea ce arată un schimb de structură. Ciclurile se rup, lanţurile se leagă la capete. Lanţurile se mişcă greu din cauza lungimii, viscozitatea lichidului creşte. Culoarea se datoreşte atomilor de la capăt care fiind legaţi numai cu cîte o legătură sînt nesaturaţi (L. Pauling — 1949).

Încălzit la peste 230°C şi turnat în apă, sulful devine plastic. Supus unui efort el se întinde. Macromoleculele filiforme formează după J. J. Trillat şi H. Forestier (1932) un motiv de lungime 9,26 Å cu distanţa S—S 1,8Å şi unghiul de valenţă 107,37° (fig. 122).

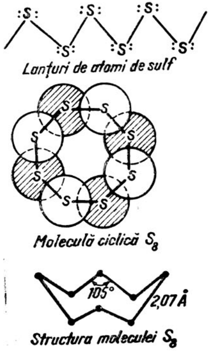


Fig. 121

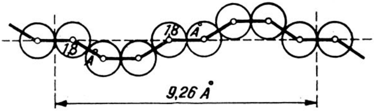


Fig. 122

Vaporii din vecinătatea punctului de fierbere 444,6°C conţin molecule S_8. Prin ridicarea temperaturii, aceste molecule se disociază. Moleculele care se formează sînt S_6, S_2 şi apoi atomi de sulf. Moleculele S_6 sînt ciclice. Moleculele S_2 există numai peste 800°C; ele se disociază în atomi începînd de la 1700°C, iar la 2200°C se consideră că există numai atomi de sulf (Tuller — 1954):

$$S_8 \rightleftarrows S_6 + S_2; \quad S_6 \rightleftarrows 3S_2; \qquad S_2 \rightleftarrows 2S$$

Aceste consideraţii asupra structurii sulfului rezultă din cercetări de raze X şi difracţie de electroni.

Atît în stare solidă, lichidă cît şi gazoasă, sulful este susceptibil de a exista în forme diverse şi distincte, ceea ce este pus în evidenţă prin variaţia proprietăţilor sale (culoare, viscozitate, densitate etc.). Toate transformările din schema :

S_θ (tetragonal) → S_δ (monoclinic)

S_η (hexagonal) → S_ξ(rombic) → S_ρ(romboedric) → S_γ(monoclinic D. Gernez) → S_β (prismatic) → S_α (rombic)

sînt monotrope cu excepţia ultimei care este enantiotropă (tabelul 60). Sulful α, β, λ constă din molecule S_8, S_ρ din S_6, S_π din S_4 şi S_μ din S_8 sau S_6. Sînt solubile în disulfură de carbon S_α, S_β, S_γ, S_λ, S_π şi este insolubil S_μ. Cele mai importante forme sînt S_α şi S_β (P. W. Schenk — 1955).

Tabelul 60. **Varietăţi ale sulfului solid**

Varietatea	Notaţia	Punctul de topire, °C	Densitatea	Stabilitatea
Cristalin				
Rombic	S_α	112,8	2,06	<95,5°C
Monoclinic:				
—prismatic	S_β	119,0	1,96	$95{,}5<t<119$
— gernez	S_γ	116,8	2,0	metastabil
— muthmann	S_δ			metastabil
Romboedric	S_ρ	<100	2,135	metastabil
Tetragonal	S_θ			
Rombic	S_ς			
Hexagonal	S_η			
Amorf	S_λ			
	S_μ			>160°C
Plastic	S_π			
	$S_\mu + S_\lambda$			

Sulful α. Este cunoscut din antichitate. Este forma care se găseşte în natură. Se obţine prin evaporarea lentă a unei soluţii saturate de sulf, în disulfură de carbon. Are o culoare galben-verzuie. Aparţine sistemului ortorombic şi are densitatea 2,06 la temperatura ordinară. Conduce foarte rău căldura. Prin încălzire se sparge în bulgări din cauza inegalităţii transmiterii căldurii. La temperatura de 95,5°C se transformă în S_β. Coloraţia galben-verzuie se intensifică prin încălzire. Termotropia se explică prin deplasarea unei benzi spre lungimi de undă scurte, pe măsură ce temperatura creşte. Este un izolant electric ($\rho = 1 \cdot 10^{17}$ Ω/cm la 22°C). Este diamagnetic. Este insolubil în apă. Se dizolvă extrem de puţin în alcool, eter şi terebentină. Este mai uşor solubil în benzen şi petrol. Se dizolvă uşor în monoclorură de sulf şi în disulfură de carbon. Sulful sub formă de bare (drugi) constă aproape în întregime din sulf rombic. Floarea de sulf se compune mai ales din sulf rombic (70%).

Sulful β. A fost descoperit în anul 1823 de E. Mitscherlich. Se obţine lăsînd să se răcească sulful topit pînă se prinde o crustă superficială şi turnînd restul din vas. Are aspectul unor ace lungi prismatice. Se mai numeşte sulf monoclinic. Are densitatea 1,957 la 25,5°C. Conductibilitatea termică este inferioară sulfului α. Temperatura de cristalizare ideală este de 119,25°C şi cea reală 114,5°C (întrucît conţine S_μ care-i scade temperatura de solidificare). Are o rezistivitate electrică foarte mare, adică este un izolant puternic ($\rho = 3{,}93 \cdot 10^{15}$ Ω/cm la 69°C). Este desigur diamagnetic.

Sulful monoclinic (sulful β) este insolubil în apă, se dizolvă însă în disulfură de carbon, din care prin evaporare se depun cristale de sulf rombic.

Cristalele de sulf monoclinic nu sînt stabile la temperatura obişnuită şi cu timpul trec în cristale mici rombice. Încălzind sulful α peste 95,6°C pînă la temperatura de topire şi lăsînd să se răcească se separă sulf β sub forma unor cristale aciculare transparente. Dacă temperatura scade sub 95,6°C, atunci cristalele devin tulburi, opace, începînd transformarea în forma α fără ca forma exterioară a cristalelor să se schimbe. Din forma exterioară s-ar trage concluzia greşită că ar exista cristale monoclinice. Fiecare cristal acicular este format din mai multe cristale rombice. Fenomenul prin care forma exterioară nu coincide cu forma cristalină a cristalelor mici se numeşte pseudomorfoză. Transformarea :

$$S_\alpha \rightleftarrows S_\beta \qquad \Delta H = -0{,}087 \text{ kcal}$$

este reversibilă şi are loc la temperatura de 95,6°C. Aceasta este în acord cu regula fazelor ($C = 1$, $F = 2$, $G = C + 2 - F = 1$). Cele două varietăţi au fiecare un domeniu de temperatură în care sînt stabile. Fenomenul se numeşte alotropie cristalină enantiotropă sau simplu enantiotropie (*enantiotropus* = schimbare în cele două sensuri). În diagrama de stare a sulfului (v. fig. 274, Vol.I) se observă diferitele transformări pe care acesta le suferă.

Sulful γ. Sulful supratopit trece prin răcire lentă în S_β metastabil notat şi S_γ şi apoi în S_α stabil, conform regulei gradelor de reacţie a lui W. Ostwald. Această regulă arată că un sistem ce porneşte de la o stare metastabilă trece prin stări metastabile la starea finală stabilă. Modificaţia S_β metastabilă la toate temperaturile se deosebeşte de S_β stabil prin raportul axelor cristalografice. Se mai poate obţine S_γ prin răcirea bruscă a unei soluţii calde, aproape saturate, de sulf în benzen, ulei de terebentină, alcool. Se prezintă sub formă de foiţe albe, lucioase ca sideful (W. Muthmann — 1890, K. Neumann — 1934). Se separă şi prin şederea la aer a soluţiilor de polisulfură de amoniu.

Pe lîngă aceste varietăţi de sulf amintite în tabelul 60 s-au mai descris : sulful w (sulf alb), sulful lui Braun, sulful negru, sulful roşu. Sulful lichid, sulful μ insolubil în disulfura de carbon, sulful π şi sulful coloidal reprezintă diferite aspecte ale sulfului amorf.

Sulful este insolubil în apă. El este însă solubil într-o serie de substanţe organice. Sulful rombic este mai solubil în dizolvanţi organici peste 95,5°C şi sulful monoclinic sub această temperatură. La 20°C se dizolvă 30 g S_α în 100 g de soluţie de disulfură de carbon. În benzen, solubilitatea este mult mai mică (1,835 g la 25,3°C), Atît în benzen cît şi în toluen prezintă două zone de demixtiune. În clorbenzen, anilină, piridină etc., prezintă o miscibilitate parţială. În benzen, naftalină şi bromoform se dizolvă atît S_α cît şi S_β. În disulfură de carbon se găseşte ca molecule S_8. Sulful S_μ există totdeauna în sulful din comerţ, care, în consecinţă, nu este niciodată solubil total în disulfură de carbon. Floarea de sulf lasă un important reziduu

insolubil. Acest sulf dă cele mai bune rezultate la vulcanizarea cauciucului.

Sulful lichid. Sulful cristalin pur S_β se topeşte la 119°C şi sulful S_α se topeşte la 112,8°C, prin topire rapidă metastabilă. Se formează sulf lichid, S_λ format din molecule S_8. Peste 128°C culoarea se închide devenind roşu închis la 160°C, apoi devine vîscos încît nu curge. Viscozitatea este maximă la 187°C. Pe la 240°C devine din nou fluid, culoarea trecînd în roşu închis aproape negru. Viscozitatea scade din nou. La 400°C lichidul este iarăşi mobil. La 445°C fierbe dînd vapori galbeni-oranj. Este vorba deci de o alotropie dinamică.

Viscozitatea s-a interpretat prin deschiderea ciclurilor şi legarea lor spre a forma polimeri înalţi, în lanţuri. Sulful obişnuit S_8 solubil în disulfura de carbon (S_λ) trece în sulf macromolecular (S_μ) amorf şi insolubil. Aceasta explică mărirea viscozităţii care este proporţională cu lungimea macromoleculelor şi cu concentraţia lor. Scăderea viscozităţii la circa 187°C se datoreşte probabil micşorării lungimii macromoleculelor (fig. 123).

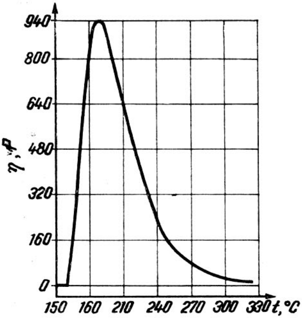


Fig. 123

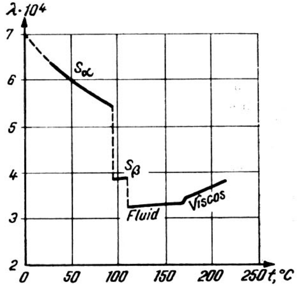


Fig. 124

Densitatea sulfului lichid scade cu creşterea temperaturii (1,767 la 160°C). Conductibilitatea termică creşte lent, panta respectivă prezentînd o variaţie a înclinării între 160 şi 170° (fig. 124). Asemenea discontinuităţi mai prezintă căldura specifică, entalpia sulfului, indicele de refracţie, refracţia specifică, rezistivitatea electrică.

Conductibilitatea electrică trece printr-un maxim la 160°C apoi scade şi de la 190°C creşte din nou. S-a interpretat această comportare ca urmare a deplasării echilibrului $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ cu temperatura, S_λ fiind mai conductibil (E. A. Sikorsky — 1941). Echilibrul se stabileşte încet în absenţa catalizatorilor. Amoniacul este un catalizator pozitiv pentru transformarea

$S_\mu \rightarrow S_\lambda$, pe cînd dioxidul de sulf, acidul sulfuric şi iodul întîrzie transformarea. Sînd deci catalizatori negativi.

Se admite că inelele care există sub 160°C unde predomină forma S_λ se rup peste această temperatură cînd predomină S_μ şi se leagă în lanţuri cu o lungime care se pare că este maximă pe la 200°C şi corespunde la S_{1200}.

Sulful dizolvat în hidrocarburi aromatice prezintă două zone de demixtiune, una are punctul critic superior 158°C şi cealaltă punctul critic inferior 226°C. Existenţa a două zone de demixtiune este un fenomen unic şi se interpretează ca fiind posibil la substanţe a căror compoziţie variază. Se admite că prima demixtiune corespunde sistemului S_λ — hidrocarbură şi a doua sistemului S_μ — hidrocarbură.

Sulful S_μ plastic (A. B a u m é — 1773) păstrează în principiu speciile moleculare existente în echilibrul dinamic la temperatura care a precedat răcirea. Din el se extrage în disulfură de carbon la — 80°C o varietate S_π formată probabil din S_4 apoi la 15°C se extrage (circa 60%) sulful S_λ ce corespunde la S_8. Acesta este de fapt sulful rombic α. Reziduul insolubil este S_μ care constă din S_6. Există echilibrul :

$$S_\lambda \rightleftarrows S_\mu + S_\pi$$

Se admite că S_λ pur provoacă topirea rapidă a cristalelor S_α şi S_β la 112,8°C şi 119°C.

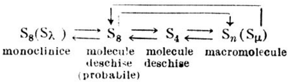
Alotropia dinamică a sulfului lichid se bazează pe echilibrul de mai sus. Sulful π are tendinţa de a se transforma în S_λ şi S_μ, astfel încît procesul se reduce la echilibrul $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$.

Răcind brusc în apă sulful încălzit la 300°C se conservă la temperatura obişnuită amestecul $S_\lambda + S_\pi$ în stare lichidă subrăcită, putîndu-se astfel studia solubilitatea. Ambele forme sînt solubile în disulfură de carbon. În timp ce S_λ cristalizează la — 80°C ca S_α din disulfură de carbon, S_π rămîne în soluţie dînd un ulei închis, din ce în ce mai vîscos, care se transformă în S_μ, insolubil în disulfură de carbon. Se mai poate obţine S_μ prin descompunerea tiosulfaţilor cu acizi :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + S + SO_2$$

sau prin descompunerea monoclorurii de sulf. Transformarea $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ se deplasează la lumină spre dreapta şi la întuneric invers. Structura S_μ este încă în discuţie (K. S c h a u m — 1940).

În anumite condiţii, în prezenţa unor catalizatori, se poate obţine o răcire a sulfului topit încît să aibă loc o demixtiune a celor două specii de S_π şi S_μ. Echilibrele ce au loc în sulful topit pot fi redate în următoarea schemă :



O altă varietate de sulf amorf este S_π.

Se pare că S_π' este varietatea obținută de A. H. A t e n (1913—1941), răcind sulful lichid și extrăgînd cu disulfură de carbon la — 80°C. Soluțiile de S_π în disulfură de carbon sau toluen au o culoare galben închisă. Există un echilibru între acesta și sulful μ

$$S_\pi \rightleftarrows S_\mu$$

Se știe că punctele de topire ideale ale S_α și S_β pure obținute prin extrapolare scad cînd sînt determinate prin răcirea lichidului și însămînțate cu cristale S_α și S_β. Faptul se explică printr-o alotropie dinamică.

Temperaturile ideale de topire ale S_α și S_β sînt 112,8°C și respectiv 119°C. Prin răcirea lentă a sulfului topit se găsesc temperaturile de cristalizare 110,2°C și respectiv 114,5°C.

Temperatura de 119°C se referă la echilibrul $S_\beta \rightleftarrows S_{\lambda(lich)}$. În absența aerului, sulful lichid se transformă în puțin S_π care scade punctul de topire al S_λ pînă la 114,5°C. Dacă s-ar menține sulful topit mai mult timp la 200°C, s-ar forma S_μ, care prin răcire rapidă ar scădea și mai mult temperatura de cristalizare.

Scăderea la 110,2°C sub punctul de cristalizare al S_α se explică la fel. Valoarea 112,8°C se referă la echilibrul:

$$S_\alpha \rightleftarrows S_{\lambda(lich)}$$

iar variația punctului de cristalizare al S_α prin echilibrul:

$$S\alpha \rightleftarrows S\lambda + S\pi$$

Se numesc temperaturi naturale de cristalizare valorile 114,5°C și 110,2°C în timp ce 119°C și 112,8°C sînt temperaturi ideale de topire. Se observă că deși este vorba de un corp pur, temperaturile de topire și cele de cristalizare nu coincid.

Pe lîngă formele de sulf α, β, λ, π, μ și γ, a căror existență este indiscutabilă, s-au mai descris S_φ (C h. R. E n g e l — 1891) poate identic cu S_ρ al lui A. H. A t e n (1912). E. K o r i n t h (1928) a descris varietățile S_ζ și S_η.

Sulful coloidal. Tratînd o soluție apoasă de polisulfură de calciu cu acid clorhidric se obține un lichid alb numit lapte de sulf. Acesta se mai obține prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții de acid sulfuros.

Prin acțiunea unui acid (H_2SO_4) asupra tiosulfatului de sodiu la rece se obțin rezultate mai bune. Se obține sulf coloidal dacă se folosește o soluție alcoolică de sulf căreia i se adaugă apă. Un sol A. Gutbier se obține condensînd vaporii de sulf în apă. S-au mai putut prepara soli de sulf pe cale mecanică și electrică (E. M ü l l e r și R. N o w a k o w s k i — 1905). Sulful coloidal se obține tehnic (B. W a e s e r — 1929—1950).

Sulful coloidal se poate coagula prin adăugare de electroliţi (NaCl) şi centrifugare. Precipitatul poate fi adus din nou în soluţie prin tratare cu apă (Swen Oden — 1913). Aceste soluţii de coloizi reversibili conţin, după H. Freundlich, ca fază dispersă S_μ.

Soluţiile coloidale, obţinute prin tratarea cu apă a unei soluţii alcoolice de sulf, floculează la adăugarea unor acizi şi nu mai sînt reversibile. Se admite că conţin S_λ ca fază dispersă. Solii proveniţi din dizolvanţi organici sînt hidrofobi şi conţin S_λ (S_8), solii hidrofili conţin S_μ.

Soluţiile coloidale de sulf sînt stabilizate prin adsorbţie pe suprafaţa micelelor a unor ioni negativi. Apa şi acidul pentationic are o mare putere de stabilizare. Micelele hidrofile şi cele hidrofobe se formează astfel: $[(S\mu \cdot yS_5O_6H_2 \cdot z_1H_2O)_{x_1}S_5O_6]^{2-}$ şi $[(S_\lambda \cdot zH_2O)_xHO]^-$ în care $z_1 > z$ şi $x < x_1$. S-a susţinut că acidul tiosulfuric este stabilizatorul. Forma particulelor este aproape sferică şi dimensiunile variabile (0,22—0,575 μ). Atît solii hidrofili cît şi cei hidrofobi sînt încărcaţi negativ.

Solii hidrofili cu grad mare de dispersie sînt galbeni, prin transparenţă şi culoarea variază cu dimensiunile de la galben clar la alb lăptos. Cînd dimensiunile cresc, ei devin bruni, purpurii sau albaştri. Acidulînd o soluţie de tiosulfat de sodiu, în anumite condiţii, se observă coloraţii galbene, oranj, roşii, violete, albastre înainte de a se precipita sulful (W. D. Bancroft şi C. Gurchot —1932).

Desorbţia ireversibilă a ionilor adsorbiţi sub acţiunea luminii scade stabilitatea solilor, întrucît creşte concentraţia în ioni H^+ şi SO_4^{2-}:

$$3(S_{5+x})O_6^{2-} + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 4H^+ + (10 + 3x)S$$

Soluţiile coloidale de sulf floculează sub acţiunea electroliţilor (NaCl, Li_2SO_4, HCl, $Be(NO_3)_2$ etc.), neelectroliţilor (tricloretilena etc.), radiaţiilor luminoase, prin îmbătrînire sau sub acţiunea temperaturii.

Sulful coloidal nu se oxidează decît lent la aer. Are acţiune reducătoare. Reduce acidul iodic la iod. Este oxidat uşor de o soluţie de triclorură de iod. Sulfatul de argint este redus în mediu de acid sulfuric la sulfură de argint. Solurile de sulf acţionează asupra solurilor unor metale (Ag, Cu, Hg), formîndu-se sulfurile respective.

S-au preparat şi o serie de organosoli ai sulfului (în alcool izobutilic, etanol, benzen, toluen, xilen etc.).

Sulful în stare gazoasă. La temperatura de 444,6 °C sulful lichid fierbe sub presiunea standard 1013250 dyn/cm². Temperatura aceasta este una dintre cele şase puncte ale scării internaţionale de temperaturi (H. F. Stimson—1949). Vaporii de sulf, foarte grei în raport cu aerul şi puternic coloraţi în roşu la punctul de fierbere, prezintă anomalii remarcabile. Densitatea scade cu creşterea temperaturii (fig. 125). Vaporii de sulf între 0°C şi 2 500 °C conţin moleculele S_8, S_6, S_4, S_2 şi S_1 (H. Braune —1952).

Fiind un amestec de S_γ, S_π şi S_μ adică de molecule S_8, S_6 şi S_4, sulful lichid este diamagnetic, pe cînd sulful gazos fiind un amestec de

molecule S_8, S_6 şi S_2 este normal ca datorită moleculei S_2 să fie paramagnetic. Susceptibilitatea paramagnetică creşte cu temperatura, pe măsura creşterii conţinutului de S_2.

Speciile moleculare ale sulfului avînd o complexitate ridicată ca S_8, S_6 posedă un spectru de absorbţie continuu. Moleculele S_2 posedă un

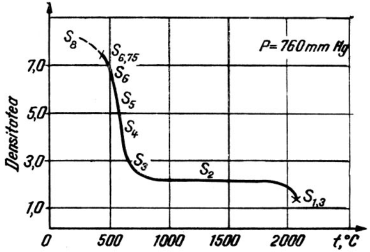


Fig. 125

spectru diferit cu multe linii. Pe cale spectroscopică, din spectrul de bandă s-a dedus distanţa S—S = 1,89 Å (G. Herzberg —1950). A fost studiată o varietate mare de spectre.

Proprietăţi chimice. Sulful posedă o structură electronică $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$ cu şase electroni în stratul de valenţă. El îşi poate completa stratul de valenţă cu doi electroni pe care îi captează luînd configuraţia argonului. În acest caz funcţionează ca ion divalent negativ. Admiţînd că sulful poate funcţiona ca element electropozitiv se poate recunoaşte uşor că el poate funcţiona tetravalent (SO_2, SCl_4), pierzînd electronii *p* şi hexavalent cînd pierde toţi cei şase electroni ai straturilor de valenţă (SO_3, SF_6). Sulful funcţionează cu valenţele : −2, 0, +2, +4 şi +6.

Ionii de sulf au tendinţa de a forma lanţuri mai mult sau mai puţin lungi. Toţi ionii constituiţi în acest mod au valenţa −2. Lanţurile de atomi există chiar în element. Legătura S—S în acest caz este covalentă, raza sulfului este mai mică (1,04 Å) decît a ionului S^{2-}. Tendinţa sulfului de a da lanţuri sau cicluri îl deosebeşte de oxigen. Fenomenul este general pentru elementele din grupele a IV-a, a V-a şi a VI-a principale, în care primul element se deosebeşte de celelalte.

Sulful este mai puţin activ decît oxigenul, totuşi la încălzire se combină cu majoritatea elementelor. Nu se combină direct cu azotul, aurul şi platina. Sulful se combină cu halogenii, cu excepţia iodului. Cu fluorul formează ca produs principal hexafluorura. Rezultă şi fluoruri inferioare. Reacţia cu fluorul are loc cu flacără şi este din ce în ce mai lentă cu ceilalţi halogeni. Cu clorul şi bromul formează S_2Cl_2 şi S_2Br_2.

Sulful de combină direct, cu oxigenul, cu atît mai ușor cu cît temperatura este mai înaltă. Reacția are loc cu aprindere la 280 °C în oxigen și la 360 °C în aer. Se formează în acest caz dioxid de sulf. În condiții speciale se formează trioxid și monoxid de sulf. Sulful este oxidat de ozon la dioxid de sulf.

Prin acțiunea sulfului asupra amoniacului lichid se formează tetraazotura de tetrasulf N_4S_4 :

$$10\,S + 16NH_3 \rightleftarrows 6(NH_4)_2\,S + S_4N_4$$

Prin tratare cu iodură de argint, echilibrul se deplasează spre dreapta :

$$(NH_4)_2\,S + 2AgI = Ag_2S + 2NH_4I$$

Sulful reacționează direct cu fosforul formînd patru sulfuri la diferite temperaturi : P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 și P_4S_{10}. Arsenul prin topire se amestecă cu sulful în orice proporție ; în proporții definite se formează As_4S_4 (realgarul), As_4S_6 (orpimentul) și As_2S_5. Cu antimoniul formează prin topire Sb_2S_3 și Sb_2S_5 care se dizolvă în sulfură de amoniu ca și sulfurile corespunzătoare de arsen, pentru a forma tioantimoniți SbS_3^{3-} și tioantimoniați SbS_4^{3-}. Sulful reacționează cu bismutul formînd Bi_2S_3.

La temperatură înaltă sulful reacționează cu carbonul formînd disulfură de carbon, compus endoterm și inflamabil. În aceste condiții speciale se formează și C_3S_2 și probabil CS sau $(CS)_n$. Topind siliciul amorf cu un exces de sulf și purificînd compusul prin sublimare se obține disulfura de siliciu (IV). Germaniul se comportă analog formînd disulfura de germaniu (IV), care poate fi redusă cu hidrogen la sulfura de germaniu (II). Pe cale directă se pot obține sulfurile staniului divalent și tetravalent. Ambele se dizolvă în sulfuri alcaline formînd metatiostanați SnS_3^{2-} ortotiostanați SnS_4^{4-}. Încălzind plumbul în vapori de sulf se formează sulfura de plumb.

Borul, singurul nemetal din grupa a III-a principală reacționează total cu sulful la 1 200 °C formînd B_2S_3. Cu aluminiu se formează sulfura, destul de greu, topind amestecul respectiv. Galiul formează cu sulful Ga_2S_3 la 1 200 °C. Cu indiul se formează mai ușor sulfurile corespunzătoare stărilor de valență I și II.

Metalele alcaline, cuprul, argintul și mercurul se combină cu sulful prin simplu contact. Calciul și stronțiul se combină cu vaporii de sulf pe la 400 °C. Magneziul, zincul, cadmiul ca și aluminiul reacționează prin încălzirea amestecului intim într-un punct pentru a amorsa reacția. Cu metalele din grupa a IV-a reacționează numai sulful lichid sau vaporii de sulf. Dintre celelalte elemente fierul, cobaltul și nichelul formează sulfuri.

Caracteristic este faptul că sulfurile alcaline dizolvă sulf formîndu-se polisulfuri de tipul M_2S_x ($x = 2,3,4,5,6,$). Aceste polisulfuri se formează

și direct prin reacția dintre sulf și amoniacul lichid. Ciclul S_8 se deschide prin reacție cu cianurile (P. D. Bartlett și R. E. Davis—1958):

$$S_8 + CN^- = S-S-S-S-S-S-S-SCN \xrightarrow{CN^-} -S-S_4-S-SCN + SCN^-$$

Sulful reacționează peste 100 °C cu apa formînd hidrogen sulfurat ca produs principal:

$$3S + 2H_2O \rightleftarrows 2H_2S + SO_2$$

Acidul sulfuric concentrat este redus de sulf la anhidridă sulfuroasă:

$$S + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2H_2O + 3SO_2$$

Cu acidul azotic concentrat sulful reacționează oxidîndu-se la acid sulfuric. Acidul iodhidric atît în stare gazoasă cît și în soluție apoasă concentrată formează cu sulful, hidrogen sulfurat:

$$S_{solid} + 2HI_{gaz} = H_2S_{gaz} + I_{2\,solid}$$

Sulful reacționează cu oxidul de carbon sau cu dioxidul de carbon, la temperaturi înalte, conform reacțiilor:

$$2CO + S_2 \rightarrow 2COS$$
$$4CO_2 + 3S_2 \rightleftarrows 4COS + 2SO_2$$

Sulful topit reacționează cu oxizii metalici începînd de la 150—200 °C cu o viteză măsurabilă, formîndu-se dioxid de sulf și sulfuri metalice. Cu oxizii alcalini și alcalino-pămîntoși apar în stadiul final și sulfați. În cazul oxidului de calciu reacția globală este:

$$4CaO + 2S_2 = 3CaS + CaSO_4$$

Sulful reduce trioxidul de crom la Cr_2O_3. Dicromatul de potasiu prin topire cu sulf este redus la Cr_2O_3:

$$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

De asemenea sînt reduși azotații. Amestecul de clorat de potasiu și sulf este un exploziv foarte brizant.

Sulful reacționează cu hidroxizii formînd sulfuri și tiosulfați. Cu sulf în exces se obțin polisulfuri și tiosulfați:

$$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$
$$6NaOH + 10S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_4 + 3H_2O$$
$$3Ca(OH)_2 + 12S = CaS_2O_3 + 2CaS_5 + 3H_2O$$

Formarea polisulfurilor se explică prin faptul că energiile de legătură a atomilor S—S în ciclul S_8 ca și a atomilor de carbon în lanțurile C—C sînt comparabile, 63,8 și respectiv 58,5 kcal. Deci nu este surprinză-

tor faptul că legăturile atomilor de sulf în polisulfuri au o oarecare stabilitate termodinamică (H. B. van der Heijde — 1953).

Proprietăți fiziologice. Luat în cantități mari, în stare fin divizată, pe cale bucală, sulful este periculos (10—20 g). Simptomele otrăvirii sînt : vomitări, inflamarea gîtului, miros de hidrogen sulfurat, dureri de cap și de stomac, hematourie etc.

Pomezile cu acțiune depilatoare care sînt folosite timp îndelungat provoacă otrăviri caracteristice hidrogenului sulfurat. În minele de sulf provoacă muncitorilor scleroză pulmonară. În medicină se folosește extern ca pomadă contra scabiei și a altor afecțiuni cutanee.

Sulful este o componentă indispensabilă a proteinelor care se găsesc în toate celulele vii. Se găsește în păr, pene, coarne și epidermă sub formă de keratină. Se mai găsește în vitamina B_1, în muștar etc.

Fermentațiile sulfuroase au avut probabil un mare rol la formarea petrolului. Astfel de procese se produc, de exemplu, în adîncimile Mării Negre unde există hidrogen sulfurat de proveniență biologică. Plantele microscopice de la suprafață (planctonul) cad la fund, mor în regiunea otrăvită de hidrogenul sulfurat, nu putrezesc din lipsa oxigenului și se transformă, sub acțiunea bacteriilor anaerobe, în bitumuri.

Recunoaștere și determinare. Sulful arde cu o flacără albastră și miros puternic de dioxid de sulf. Topit cu un carbonat alcalin, formează, o polisulfură, care umectată cu apă înnegrește o lamă de argint și cu nitroprusiat de sodiu formează o colorație violetă caracteristică.

În general, sulful din diferiți compuși este oxidat la acid sulfuric cu apă de brom, cu apă oxigenată amoniacală sau cu acid azotic în tub închis (metoda L. Carius pentru substanțe organice cu sulf) și apoi acesta este determinat ca sulfat de bariu.

Intrebuințări. Sulful se folosește la fabricarea acidului sulfuric. Ulterior pentru producția de acid sulfuric au început să se exploateze și zăcămintele de pirită. Astăzi cantități mari de sulf se folosesc ca anticriptogamic (fungicid) la combaterea bolii viței de vie, oidium și la vulcanizarea cauciucului și a gutapercii.

Sulful servește la prepararea unei serii de compuși : disulfura de carbon, anhidrida sulfuroasă, hiposulfitul de sodiu, clorura de sulf, ultramarinul, cinabrul și a numeroase materii colorante organice.

Sulful se utilizează la fabricarea pulberii fără fum, a focurilor de artificii, a trisulfurii de tetrafosfor P_4S_3, a chibriturilor prin frecare și a unor preparate destinate dezinfectării. Pulberea neagră este un amestec de sulf, cărbune și azotat de potasiu. Prin ardere se formează oxid și dioxid de carbon, azot și sulfat de potasiu. Arderea sulfului la dioxid de sulf este utilizată ca mijloc fumigen, pe lîngă faptul că dioxidul de sulf servește la albirea lînei, mătăsii și gelatinei. Sulful servește la fabricarea unor izolanți (ebonita). Unele cimenturi care conțin sulf sînt rezistente la acizi.

COMBINAȚIILE SULFULUI CU HIDROGENUL

Hidrogenul sulfurat. A fost descoperit de G. F. Rouelle (1773) și numit aer rău mirositor. C. W. Scheele l-a obținut în stare pură în anul 1777. C. L. Berthollet i-a determinat compoziția (1798) și a început studiul proprietăților sale.

Se numește monosulfură sau sulfură de hidrogen cînd ne referim la el în stare gazoasă, și acid sulfhidric atunci cînd avem în vedere soluția respectivă. Polisulfurile de calciu erau cunoscute de alchimiștii greci, care le preparau prin fierberea sulfului cu lapte de var (*Theion idor* = apă divină).

Stare naturală. În stare solidă este un constituent al scoarței unor mari planete (A. Dauvillier —1954). La suprafața pămîntului provine din crăpăturile vulcanice, în fumerole. Se găsește în apele sulfuroase. Se presupune că în aceste izvoare minerale, hidrogenul sulfurat s-a format prin descompunerea sulfurii de calciu (provenită din reducerea ghipsului) de către acidul carbonic dizolvat în apa acestor izvoare:

$$CaSO_4 \xrightarrow{red} CaS \qquad CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat se formează prin descompunerea huilei la fabricarea gazului de iluminat. Se găsește în apele mărilor: Marea Neagră, Baltică, în Oceanul Indian la anumite adîncimi. Se găsește în multe zăcăminte de petrol, în gazele naturale ale pungilor de petrol și în alte gaze naturale. Hidrogenul sulfurat se formează prin intervenția unor bacterii sau ciuperci asupra sulfurilor, sulfaților, tiosulfaților și halogenurilor de sulf. Compușii organici sînt descompuși de microorganisme anaerobe, cu formare de hidrogen sulfurat. Putrefacția unor substanțe albuminoase, ca albușul de ou, favorizată de bacterii aerobe produce hidrogen sulfurat. Mirosul rău al ouălor stricate se datorește hidrogenului sulfurat.

Preparare. C. W. Scheele (1777) a constatat că trecînd hidrogen peste sulf topit într-un tub de porțelan la 400 °C se formează hidrogen sulfurat. Reactivitatea este mult mai mică decît în cazul oxigenului:

$$H_2 + S_\alpha \rightleftarrows H_2S \qquad \Delta H = -4{,}8 \text{ kcal/mol}$$
$$H_2 + S_{vap} \rightleftarrows H_2S \qquad \Delta H = -19{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Reacția este reversibilă și $K_p = p_{H_2}/p_{H_2S} = 3{,}8 \cdot 10^{-6}$ la 20° C; 8,3 la 50°C și 15,6 la 80°C. Peste 500 °C are loc o disociere apreciabilă a hidrogenului sulfurat. Reacția este favorizată de la stînga la dreapta de creșterea presiunii și scăderea temperaturii. Cinetica acestei reacții a fost studiată de M. Bodenstein (1899). Studiul influenței peretelui, adică al unei reacții eterogene între hidrogen și sulful adsorbit a arătat că aceasta are loc între 300 și 550 °C (D. Porret-1936). S-a studiat și influența unor catalizatori ca piatra ponce, bauxita, platina, paladiul etc.

Disocierea hidrogenului sulfurat se observă sub influența temperaturii a radiațiilor ultraviolete, a descărcărilor electrice și prin bombardare

cu particule α. La temperaturi înalte disocierea este omogenă, de ordinul II, apoi scade la temperaturi sub 650 °C şi intervine influenţa pereţilor şi a catalizatorilor. Pe paladiu redus disocierea are loc la temperatură ordinară.

Hidrogenul sulfurat se formează în reacţia dintre acidul iodhidric gazos şi sulful solid :

$$2HI + S \rightleftarrows H_2S + I_2$$

La temperatură înaltă, vaporii de apă reacţionează cu sulful în prezenţa carbonului sau a oxidului de carbon pentru a forma hidrogen sulfurat :

$$2C + 2H_2O + S_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2S$$
$$2CO + 2H_2O + S_2 \rightleftarrows 2CO_2 + 2H_2S$$

Prezenţa unui catalizator face ca hidrogenul sulfurat să se formeze la temperatura ordinară (E. Donges—1947).

Hidroxizii alcalini şi alcalino-pămîntoşi încălziţi în prezenţa sulfului şi a apei formează în anumite condiţii hidrogen sulfurat (J. Datta—1952, C. W. Wilkins —1954). Sulful solid sau lichid este redus de hidrogenul fosforat, arseniat şi antimoniat la hidrogen sulfurat. Compuşii organici bogaţi în hidrogen încălziţi cu sulf formează hidrogen sulfurat. Metanul reacţionează cu sulful printr-o reacţie catalizată în două trepte şi formează hidrogen sulfurat :

$$CH_4 + 4S \xrightarrow{600-650°C} 2H_2S + CS_2$$

$$CS_2 + 2H_2O \xrightarrow{200-300°C} 2H_2S + CO_2$$

Cu ajutorul metanului, dioxidul de sulf este convertit catalitic în hidrogen sulfurat (S. W. Walker—1946);

$$4SO_2 + 3CH_4 = 4H_2S + 3CO_2 + 2H_2O$$

Sulfurile metalice (FeS, FeS_2, Ag_2S, PbS, CuS etc.) pot fi reduse de hidrogen la temperaturi peste 500°C. Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase, de aluminiu şi crom hidrolizează cu apa punînd în libertate hidrogen sulfurat (A. Tian, S. Aubanel—1946):

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S + 2Al(OH)_3$$

În industria sărurilor de bariu, hidrogenul sulfurat este un produs secundar rezultat prin hidroliza sulfurii :

$$M_2S + H_2O \rightleftarrows HMS + MOH$$

$$HMS + H_2O \rightleftarrows H_2S + MOH$$

Hidrogenul sulfurat se obţine frecvent prin acţiunea acizilor asupra unor sulfuri (PbS, ZnS, FeS, FeS_2, Sb_2S_3 alcalino-pămîntoase). În laborator se foloseşte sulfură de fier (II) şi acidul clorhidric în aparatul Kipp :

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$

Gazul care se degajă este trecut printr-un vas spălător cu apă pentru a reține picăturile de acid care sînt antrenate. Dacă se utilizează acid sulfuric, atunci hidrogenul sulfurat este impurificat cu dioxid de sulf. Sulfura de fier (II) tehnică obținută prin topirea fierului cu sulful poate conține și fier liber. Prin acțiunea acidului clorhidric asupra acestuia rezultă hidrogen. Purificarea se poate face lichefiind amestecul gazos cu zăpadă carbonică și distilîndu-l fracționat.

Hidrogenul sulfurat liber de hidrogen se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra trisulfurii de diantimoniu:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$$

Hidrogen sulfurat pur se poate obține prin acțiunea acidului clorhidric pur asupra sulfurii de calciu sau de bariu:

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat se mai formează prin hidroliza unor sulfuri nemetalice (bor, siliciu, fosfor, carbon):

$$CS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2S + CO_2$$

O serie de substanțe organice, mai ales mercaptanii sînt susceptibili să formeze hidrogen sulfurat prin disociere termică sau sub acțiunea altor agenți chimici și fizici. Astfel, prin acțiunea apei asupra tioacetamidei se degajă hidrogen sulfurat:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow NH_2\end{matrix} + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3 + H_2S$$

Este convenabil și un amestec de sulf și parafină, naftalină, gudroane care prin încălzire formează hidrogen sulfurat. Dezvoltarea hidrogenului sulfurat încetează cînd se înlătură lumina și căldura (F. Seel —1956). Hidrogenul sulfurat apare într-o serie de procese ca: distilarea cărbunelui, a petrolului, încălzirea cauciucului vulcanizat, în cursul fermentațiilor, în metabolismul unor bacterii.

Proprietăți fizice. La temperatura obișnuită, hidrogeul sulfurat este un gaz cu densitatea 1,1895 în raport cu aerul (metoda densităților limită E. Moles-1937) (tabelul 61). Raportul căldurilor specifice la 25°C este 1,321. Hidrogenul sulfurat a fost lichefiat de M. Faraday în anul 1823, într-un tub îndoit în formă de V, închis, care conține într-un braț sulfură de fier (II) și acid clorhidric. Răcind celălalt braț se lichefiază hidrogenul sulfurat. La 0°C este suficientă o presiune de 10 atm.

În stare lichidă este transparent și incolor cu $d_{20} = 0{,}789$. Punctul său de fierbere este —60,46 °C. Punctul de topire al hidrogenului sulfurat solid este — 85,56°C.

Hidrogenul sulfurat solid este polimorf, așa cum rezultă din discontinuitățile observate în variația cădurilor specifice. Punctele de tranziție

între cele trei modificaţii sînt –169,56°C şi –146,96°C. Rezonanţa magnetică nucleară pune şi ea în evidenţă tranziţiile între fazele solide (N. L. Alpert —1949). Hidrogenul sulfurat lichid posedă o constantă dielectrică de 8,99 la —78,56°C. Această valoare fiind mică, hidogenul sulfurat

Tabelul 61. **Proprietăţile fizice ale H_2S**

Proprietăţile	Valorile
Punctul de topire, °C	– 85,49
Punctul de fierbere, °C	– 60,33
Densitatea (gaz, 0°C, 760 mm Hg), g/l	1,5392
Densitatea (lichid, 60°C), g/cm³	0,96
Presiunea de vapori la 0°C, atm	10,3
Temperatura critică, °C	100,4
Presiunea critică, atm	89
Constanta de ionizare (la 25°C) K_1	$1{,}15 \cdot 10^{-7}$
Constanta de ionizare (la 25°C) K_2	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$
Solubilitatea molară la 760 mm Hg şi 25°C	0,102
Căldura de vaporizare, cal/mol	4463

lichid are o putere ionizantă mică. Momentul de dipol al gazului este 1,045 D la 50 °C. Hidrogenul sulfurat este diamagnetic. Presiunea de vapori a solidului prezintă discontinuităţi.

Cu ajutorul razelor X s-a stabilit că hidrogenul sulfurat solid cristalizează într-o reţea cubică cu feţe centrate de tip fluorină cu patru molecule în celula elementară. Spectrul în infraroşu prevede o structură tetragonală (J. B. Lohman, D. F. Hornig —1950—1951). Din spectrul în infraroşu rezulă că în stare gazoasă molecula H_2S este unghiulară cu unghiul $\alpha = 92°12'$ (H. C. Allen Jr., E. K. Plyler —1956) şi distanţa S—H = 1,328 Å. Existenţa momentului de dipol indică o structură unghiulară.

La formarea moleculei de hidrogen sulfurat se utilizează cei doi electroni *p*. Unghiul $\alpha = 92°12'$ indică faptul că hibridizarea *sp* este practic nulă.

Măsurători de potenţial de ionizare au dat diverse valori şi au indicat existenţa ionilor S^+, SH^+, H_2S^+, H_2^-, HS^-, S^- (T. L. Cottrell —1954).

Un litru de apă dizolvă 4,6 l gaz la 0°C şi 2,6 l la 20°C. Există un hidrat de compoziţie aproximativă $H_2S \cdot 6H_2O$ (P. Villard —1897). Acesta este un compus de incluziune.

După studii îndelungate s-a stabilit că acest hidrat are compoziţia exactă $H_2S \cdot 5{,}75\ H_2O$ (N. F. Claussen —1951).

Existenţa unor hidraţi dubli care pe lîngă hidrogen sulfurat mai conţin şi un alt gaz a fost de multă vreme semnalată (F. Wöhler —1840). Celula elementară conţine 136 molecule de apă cu 24 goluri din

care 16 mici şi 8 mari. Hidrogenul sulfurat fiind o moleculă mai mică ocupă primele goluri iar moleculele M (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2), celelalte goluri. Formula hidraţilor dubli de acest tip este $M \cdot 2\,H_2S \cdot 17\,H_2O$ (M. von. Stackelberg—1954).

Soluţiile de hidrogen sulfurat sînt descompuse de căldură, ultrasunete, raze ultraviolete şi raze X. Hidrogenul sulfurat lichid dizolvă iodul şi multe combinaţii organice fără reacţie.

Proprietăţi chimice. Hidrogenul sulfurat se disociază termic chiar la temperatură joasă:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S$$

Conform principiului echilibrului mobil, disocierea creşte cu temperatura (fig. 126). La 1 200 °C gradul de disociere este 44 %, valoare care pentru apă se atinge la 3 000—3 500 °C. Trecînd hidrogenul sulfurat printr-un tub încălzit puternic într-un loc se observă după locul încălzit o separare de sulf. Stabilitatea sa redusă explică şi rolul său reducător.

Hidrogenul sulfurat gazos şi uscat arde într-o atmosferă de fluor cu o flacără albastră, formîndu-se acid fluorhidric şi fluorură de sulf. Cu clorul se formează acid clorhidric:

$$H_2S + 2Cl_2 = SCl_2 + 2HCl$$

$$Cl_2 + H_2S \overset{Al_2O_3}{\rightleftarrows} 2HCl + S$$

$$4Cl_2 + 4H_2O + H_2S = H_2SO_4 + 8\,HCl$$

Ultima reacţie are loc în soluţie. Bromul reacţionează la fel, iar iodul formează acid iodhidric numai în prezenţa apei. Hidrogenul sulfurat este descompus de acidul sulfuric după reacţia:

$$H_2SO_4 + H_2S = 2H_2O + SO_2 + S$$

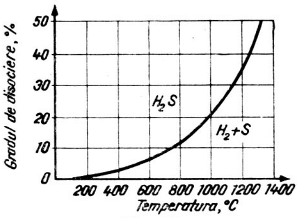


Fig. 126

Este atacat cantitativ de oxigenul atomic şi de ozon formîndu-se apă, dioxid şi trioxid de sulf, acid sulfuric şi sulf. Hidrogenul sulfurat gazos arde în oxigen cu o flacără albastră formînd un depozit de sulf, deoarece oxigenul are o afinitate mai mare pentru hidrogen decît pentru sulf:

$$H_2S + 1/2O_2 = H_2O + S$$

Cînd temperatura şi cantitatea de oxigen cresc se formează dioxid de sulf:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

Temperatura de inflamabilitate a amestecului $H_2S—O_2$, adică temperatura minimă la care gazele încălzite separat şi amestecate se aprind este cuprinsă între 220 şi 235°C la presiunea atmosferică şi variază cu presi-

unea conform graficului din fig. 127. N. N. Semenoff —1945 a propus un mecanism în lanţ pentru a explica arderea. Hidrogenul sulfurat este oxidat de aer, în soluţie, la sulf trecîndu-se probabil prin compusul intermediar O_2SH^-, în care ionul SH^- reacţionează ca donor şi oxigenul ca acceptor. Reacţia totală este (E. Abel — 1956):

$$2HS^- + O_2 = 2S + 2OH^-$$

Hidrogenul sulfurat poate fi oxidat şi fotochimic (R. G. W. Norris şi A. P. Zeelenberg — 1957). Reacţia este însoţită de emisie de lumină care este atribuită treptei:

$$SO + O = SO_2 + h\nu$$

O reacţie violentă are loc şi între hidrogenul sulfurat gazos şi acidul azotic fumans, dioxid de clor sau dioxidul de plumb. Hidrogenul sulfurat se dizolvă în sulf topit formînd polisulfuri de hidrogen:

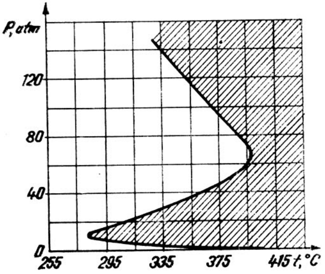


Fig. 127

$$H_2S + 1/2S_2 \rightleftarrows H_2S_2$$

Constanta de echilibru a acestui proces descreşte de la 16,77 la $4,62 \cdot 10^{-3}$ între 298,1 şi 1500 °C (E. Hener — 1947). Hidrogenul sulfurat reacţionează cu carbonul formînd disulfură de carbon, iar cu borul formează sulfură de bor (III).

Trifluorura de clor reacţionează violent producînd aprinderea hidrogenului sulfurat. În contact cu hidrogenul sulfurat şi cu o flacără Cl_2O explodează. Hipocloriţii şi clorura de var formează cu hidrogenul sulfurat clor, acid sulfuric şi sulf. Acidul bromic îl oxidează la acid sulfuric. La cald anhidrida iodică oxidează hidrogenul sulfurat. Aproape toţi iodaţii metalelor grele reacţionează. Cu metaperiodatul de potasiu reacţia complexă poate fi rezumată astfel:

$$2KIO_4 + 5H_2S = K_2SO_4 + 2HI + 4H_2O + 4S$$

Cu diclorura de tionil se formează monoclorură de sulf care se reduce violent mai ales în prezenţa triclorurii de aluminiu:

$$2SOCl_2 + H_2S = 2HCl + S_2Cl_2 + SO_2$$

$$2S_2Cl_2 + 2H_2S = 4HCl + 3S_2$$

Hidrogenul sulfurat reduce acidul selenos cu formare de selen şi sulf, iar după alţii cu formare de SeS_2:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = SeS_2 + 3H_2O$$

Reacționează cu acidul azothidric formînd amoniac, azot și sulf:

$$HN_3 + H_2S = N_2 + S + NH_3$$

Acidul azotos în exces este redus la acid hipoazotos instabil după reacțiile:

$$6HNO_2 + 2S^{2-} = 3H_2N_2O_2 + 2SO_3^{2-}$$

$$2HNO_2 + 2S^{2-} + 4H^+ = H_2N_2O_2 + 2S + 2H_2O$$

În cazul unui exces de hidrogen sulfurat acțiunea reducătoare este mai puternică și poate fi reprezentată prin reacțiile:

$$HNO_2 + 2S^{2-} + 4H^+ = NH_2OH + 2S + H_2O$$

$$HNO_2 + 3S^{2-} + 6H^+ = NH_3 + 3S + 2H_2O$$

Hidrogenul sulfurat (sub 43 %) reacționează cu acidul azotic formînd un amestec de sulf, acid sulfuric, sulfuros, azotos, oxid de azot și oxid de diazot:

$$H_2S + 2HNO_3 = 2H_2O + 2NO_2 + S$$

$$H_2S + 8HNO_3 = 4H_2O + 8NO_2 + H_2SO_4$$

Triclorura și pentaclorura de fosfor reacționează cu hidrogenul sulfurat lichid formînd sulfurile respective:

$$2PCl_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6\ HCl$$

$$2PCl_5 + 5H_2S = P_2S_5 + 10HCl$$

Triclorura de arsen se dizolvă în hidrogenul sulfurat lichid cu formare de trisulfură de diarsen:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

Hidrogenul sulfurat reacționează cu oxidul de carbon sau cu dioxidul de carbon la roșu după reacțiile:

$$CO + H_2S = COS + H_2$$

$$COS = CO + S$$

$$H_2S + CO_2 = CO + H_2O + S$$

S-a admis că în ultimul caz se formează și disulfură de carbon după reacția globală (A. J. Owen, J. W. Sykes, D. J. D. Thomas—1951):

$$CO_2 + 2H_2S \rightleftarrows CS_2 + 2H_2O$$

Căldurile de formare ale sulfurilor din reacția între metal și hidrogen sulfurat sînt totdeauna mai mici decît cele ale oxizilor formați din acțiunea apei asupra metalului. Deci hidrogenul sulfurat reacționează mai ușor decît apa.

Sodiul şi potasiul reacţionează la rece cu hidrogenul sulfurat. La cald ele se aprind. Cu cuprul se formează între 500 şi 600°C sulfură de cupru divalent şi peste această temperatură sulfură de cupru monovalent :

$$2Cu + H_2S \rightleftarrows Cu_2S + H_2\uparrow$$

La o temperatură înaltă este atacat antimoniul, bismutul, manganul, mercurul, zincul, fierul, nichelul, cobaltul, staniul. Foarte rezistente sînt aluminiul, cromul. Metalele în pulbere sînt atacate mai uşor. Argintul şi mercurul sînt atacate la 500°C.

Hidrogenul sulfurat gazos atacă o serie de săruri ale metalelor, mai ales în prezenţa umidităţii. Astfel, halogenurile de aluminiu formează tiohidraţi : $Al_2Cl_6 \cdot 2H_2S$ la -70°C. Triclorura de plutoniu formează sulfura de plutoniu (III) între 800 şi 1000°C :

$$2PuCl_3 + 3H_2S = Pu_2S_3 + 6HCl$$

În general, hidrogenul sulfurat transformă oxizii în sulfuri sau oxisulfuri. Echilibrul :

$$CuO + H_2S \rightleftarrows CuS + H_2O$$

a fost studiat între 750 şi 1 425°C (T. R o s e n q u i s t — 1951). În condiţii precise de temperatură este atacat de oxidul de zinc, de crom (III), de plutoniu (IV), de plumb (IV), de mangan (IV), de mercur (II) şi peroxizi de bariu şi sodiu. Hidrogenul sulfurat gazos reacţionează cu amidura de sodiu la circa 100°C, conform reacţiei :

$$2NaNH_2 + H_2S = Na_2S + 2NH_3$$

Carbura de calciu este transformată într-un produs galben mai ales de hidrogenul sulfurat lichid între 50 şi 65°C :

$$CaC_2 + H_2S = CaS + C_2H_2$$

Carbonatul de plumb reacţionează cu hidrogenul sulfurat şi se transformă în sulfură de plumb. La temperatură înaltă carbonatul de calciu reacţionează cu hidrogenul sulfurat stabilindu-se echilibrul (E. T e r v e s — 1931) :

$$CaCO_3 + H_2S \rightleftarrows CaS + CO_2 + H_2O$$

Hidrogenul sulfurat gazos transformă esterii, amidele, oximele în polisulfuri. Cu multe combinaţii organice formează ca produşi principali tiolii.

Hidrogenul sulfurat gazos este nedorit într-o serie de gaze. El este absorbit în soluţii slab alcaline şi cedat la încălzirea acestora. Ca absorbant serveşte tioarsenatul de sodiu (A. R. P o w e l l — 1939) :

$$[As_2S_5O_2]^{4-} + H_2S = [As_2S_6O]^{4-} + H_2O \text{ (absorbţie)}$$

$$[As_2S_6O]^{4-} + 1/2O_2 = [As_2S_5O_2]^{4-} + S \text{ (regenerare)}$$

Hidrogenul sulfurat este un acid care se disociază în două trepte:

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+; \quad pK_I = 7,1; \quad K_1 = 0,79 \cdot 10^{-7} \quad (20°C)$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}; \quad pK_{II} = 14,9; \quad K_2 = 3,63 \cdot 10^{-13} \quad (20°C)$$

Gradul de disociere s-a determinat din conductivitate. El scade cu creşterea concentraţiei şi creşte cu temperatura (tabelul 62).

Tabelul 62. **Gradul de disociere al H_2S**

t, °C	C, mol/l	Conductivitatea λ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-5}$	Gradul de disociere $\alpha \cdot 10^3$
20	0,124	4,04	0,841
20	0,182	4,98	0,710
20	0,240	5,72	0,619
20	0,315	6,38	0,526
10	0,259	4,12	0,485
30	0,218	7,41	0,767
40	0,267	10,3	0,771
50	0,245	12,3	0,898
60	0,232	14,2	1,00

Hidrogenul sulfurat este cel mai slab acid din şirul H_2S, H_2Se, H_2Te. El înroşeşte hîrtia de turnesol, însă virajul nu este suficient de net pentru a permite o dozare acidimetrică. Soluţia sa saturată corespunde la o normalitate de circa 0,2 N. Valoarea pH-ului său este 4,1. Fiind un diacid, neutralizarea decurge în două stadii cu formarea unei sări acide şi a uneia neutre:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O \qquad \Delta H = -7,7 \text{ kcal}$$

$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O \qquad \Delta H = 0,1 \text{ kcal}$$

Constantele de disociere ale H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te cresc de la apă la hidrogenul telurat. Între constantele de disociere şi raza ionilor corespunzători există o relaţie liniară (J. W. Chodakow — 1934).

Potenţialele normale de oxido-reducere ale sistemelor sînt respectiv:

$$H_2S \rightleftarrows S + 2H^+ + 2e \qquad E_0 = -0,141 \text{ V} \quad (25°C)$$

$$S^{2-} \rightleftarrows S + 2e^- \qquad E_0 = 0,471 \text{ V} \quad (25°C)$$

Soluţia de hidrogen sulfurat este oxidată lent de aer, cu precipitarea sulfului şi rapid de halogeni, acid azotic, acid sulfuric şi apă oxigenată. Oxidarea cu permanganat de potasiu, clor, brom, hipoclorit şi hipobromit conduce la acid sulfuric însă reacţiile sînt rar cantitative. O soluţie de hidrogen sulfurat reacţionează cu bromul şi iodul formîndu-se acizii bromhidric şi iodhidric:

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

Iodul menținut în soluție cu o iodură alcalină reacționează cantitativ. Oxigenul din aer și apa oxigenată oxidează soluțiile de hidrogen sulfurat la sulf:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

Apa oxigenată oxidează soluțiile de hidrogen sulfurat la sulf, conform reacției:

$$H_2S + H_2O_2 = S + 2H_2O$$

În mediu alcalin, oxidarea poate avea loc pînă la sulfat. Conductibilitatea soluțiilor de acid clorhidric scade cînd se adaugă hidrogen sulfurat. Se admite formarea ionului H_3S^+ instabil:

$$H_2S + H^+ + Cl^- = H_3S^+ + Cl^-$$

Acidul bromic oxidează cantitativ soluția de hidrogen sulfurat la acid sulfuric.
Cianohalogenurile reacționează cantitativ cu soluțiile de hidrogen sulfurat:

$$H_2S + XCN = S + HCN + HX$$

Sulfatul ceriului tetravalent este redus cantitativ de o soluție de hidrogen sulfurat:

$$H_2S + 2\ Ce(SO_4)_2 = S + H_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3$$

Soluțiile de hidrogen sulfurat acționează asupra permanganaților formîndu-se sulf, sulfuri, sulfați și tiosulfați:

$$10MnO_4 + 22H_2S = 10MnS + 5S + 3K_2SO_4 + 2K_2S_2O_3 + 22H_2O$$

Sulfurile reduc cianurile complexe ale fierului trivalent conform reacției:

$$K_2S + 2K_3[Fe(CN)_6] = S + 2K_4[Fe(CN)_6]$$

Acidul sulfhidric poate da două feluri de săruri, săruri acide sau sulfhidruri și săruri neutre sau sulfuri. Sulfurile alcaline, alcalino-pămîntoase precum și sufurile acide corespunzătoare sînt solubile în apă. Celelalte sulfuri sînt insolubile (tabelul 63). Acest fapt face ca hidrogenul sulfurat să fie utilizat în chimia analitică.
A doua constantă de echilibru (v. p. 386) fiind neglijabilă se poate considera concentrația ionilor H^+ egală cu cea a

Tabelul 63. **Solubilitatea unor sulfuri**

Sulfura	Solubilitatea	
	mol/l	g/l
Sb_2S_3	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$
Ag_2S	$5{,}6 \cdot 10^{-7}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Bi_2S_3	$5{,}9 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
CdS	$9{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
FeS	$7{,}1 \cdot 10^{-5}$	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$
HgS	$5{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
PbS	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	$8{,}6 \cdot 10^{-4}$
Tl_2S	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$
ZnS	$7{,}1 \cdot 10^{-5}$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$
As_2S_3	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$

ionilor HS^-. În aceste condiţii, într-o soluţie saturată de hidrogen sulfurat (0,1 mol/l) se obţine o concentraţie a ionilor de sulf $[S^{2-}) = 10^{-15}$. În soluţie decinormală, hidrogenul sulfurat este disociat în proporţie de numai 0,1% în ioni HS^- şi H^+ şi numai 10^{-5}% ioni S^{2-}.

Echilibrul de disociere a hidrogenului sulfurat este retrogradat în soluţie acidă. Astfel, în soluţie 0,25 mol/l de acid clorhidric se poate calcula $[HS^-] = 4 \cdot 10^{-8}$ şi $[S^{2-}] = [1,6 \cdot 10^{-22}$.

Se ştie că precipitarea unei sulfuri are loc numai cînd se atinge produsul de solubilitate al sulfurii. Pentru o soluţie a unui ion metalic de 0,1 ion — g/l în mediu apos precipită numai sulfurile care au produsul de solubilitate mai mic decît $0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-15} = 1 \cdot 10^{-16}$. Toate sulfurile cu produs de solubilitate foarte mic precipită în soluţie clorhidrică şi cu atît mai mult în soluţie apoasă (Cu^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+} cu produse de solubilitate respectiv de ordinul a 10^{-47}, 10^{-44}, 10^{-52}, 10^{-29}, 10^{-28}, 10^{-29}).

Dacă în locul acidului clorhidric se adaugă soluţiei de hidrogen sulfurat, acetat de sodiu sau sulfură de amoniu, concentraţia de ioni $[H^+]$ scade şi creşte concentraţia ionilor $[S^{2-}]$. Deci în mediu alcalin are loc precipitarea tuturor sulfurilor cu excepţia celor solubile, alcaline şi alcalino-pămîntoase.

Precipitarea şi dizolvarea sulfurilor metalice sînt influenţate de *p*H (G. Charlot — 1949). S-a încercat folosirea tioacetamidei solide în locul hidrogenului sulfurat (W. F. Bon-—1955, E. H. Swift şi E. A. Butler — 1956) însă rezultatele lasă de dorit.

Unele sulfuri au culori caracteristice: Sb_2S_3 oranj, SnS brună, CdS şi As_2S_3 galbenă, ZnS albă, MnS roză, NiS, CoS, CuS, HgS, Bi_2S_3 negre. Pe proprietăţile acestor sulfuri este bazată metoda de analiză calitativă introdusă de A. J. Balard la începutul secolului al XIX-lea.

Soluţiile sulfurilor metalelor alcaline suferă o scindare hidrolitică, de aceea au caracter bazic:

$$Na_2S + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2S$$

Hidrolizează treptat şi sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase. Sulfurile lor acide sînt solubile şi la fierbere se descompun:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

$$Ca(HS)_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2S$$

Sulfurile de aluminiu (III), crom (III) şi siliciu (IV) nu pot exista în soluţie apoasă din cauza hidrolizei:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Majoritatea sulfurilor metalelor grele nu hidrolizează. Ele precipită din soluţie cu un curent de hidrogen sulfurat.

Hidrogenul sulfurat lichid se comportă ca un dizolvant analog apei. El dizolvă combinaţii organice (acizi, esteri, aldehide, cetone, alcooli,

amine etc.) şi anorganice (triclorură de aluminiu, diclorură de zinc, acizii clorhidric, bromhidric, sulfuric etc.). Conductibilitatea hidrogenului sulfurat lichid în care s-au dizolvat unele substanţe creşte ($SbCl_3$), pe cînd în cazul altor substanţe scade (PCl_3). Pentru a explica aceste fenomene se admit procese de echilibru de tipul:

$$SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + Cl^- \rightleftarrows SbCl^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows Sb^{3+} + 3Cl^-$$

$$SbCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows [SbCl_3(SH)_3]^{3-} + 3H^+$$

Au fost studiate o serie de echilibre acido-bazice. Astfel, după G. Jander şi J. Schmidt, baza $[(C_2H_5)_3NH]SH$ se poate titra conductometric cu acid clorhidric:

$$[(C_2H_5)_3NH]SH + HCl \rightleftarrows [(C_2H_5)_3NH]Cl + H_2S$$

O serie de halogenuri suferă un proces de tiohidroliză în hidrogen sulfurat lichid (A. W. Ralston şi J. A. Wilkinson — 1928):

$$2PCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows P_2S_3 + 6\ HCl$$

$$Hg_2Cl_2 + H_2S \rightleftarrows Hg_2S + 2HCl$$

$$6[(C_2H_5)_3\ NH]SH + 2SbCl_3 \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6[(C_2H_5)_3NH]\ Cl + 3H_2S$$

Unele sulfuri au caracter amfoter în hidrogen sulfurat lichid. Astfel, trisulfura de diarsen precipitată prin tiohidroliză parţială se dizolvă în trietilamină:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

$$As_2S_3 + 6[(C_2H_5)_3\ NH]SH \rightleftarrows 2\ [(C_2H_5)_3NH]_3AsS_3 + 3H_2S$$

Tiosarea formată este descompusă de acidul clorhidric. Un exces de acid clorhidric dizolvă trisulfura de diarsen formată:

$$2[(C_2H_5)_3NH]_3AsS_3 + 6HCl \rightleftarrows 6[(C_2H_5)_3NH]Cl + As_2S_3 + 3H_2S$$

$$As_2S_3 + 6HCl \rightleftarrows 3H_2S + 2\ AsCl_3$$

Proprietăţi fiziologice. Animalele absorb hidrogenul sulfurat prin căile respiratorii. În cantitate mai mare produce paralizie şi moarte. Se irită mucoasele nazale, au loc tulburări pulmonare, digestive, angină pectorală. Cantitatea de oxigen în sînge scade. Se formează o combinaţie cu hemoglobină. Hidrogenul sulfurat paralizează centrul nervos care comandă respiraţia. Mirosul puternic este un semnal de alarmă eficace, deoarece este perceput la concentraţii la care toxicitatea este încă neglijabilă. Accidentele se produc în uzinele de viscoză, rafinăriile de petrol, în cursul vulcanizării cauciucului. Ca antidot al hidrogenului sulfurat se recomandă injecţii cu azotit de sodiu care ridică doza mortală. Hidrogenul sulfurat se foloseşte ca antidot al sublimatului corosiv, al veninului cobra şi de viperă. Hidrogenul sulfurat este indispensabil activităţii diferitelor

bacterii. Datorită activității lui nocive se folosește ca fungicid pentru a proteja vegetalele superioare.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. O soluție de acetat de plumb este înnegrită de hidrogenul sulfurat în urma formării sulfurii de plumb. Pentru oxidarea hidrogenului sulfurat se pot folosi o serie de oxidanți ca iod, hipoclorit de potasiu, iodat de potasiu, permanganat și dicromat de potasiu:

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5S + 8H_2O$$

Cu o soluție titrată de iod se poate doza volumetric hidrogenul sulfurat dintr-o soluție apoasă (sulfhidrometrie).

O soluție acidă de dimetil-*p* — fenilendiamină la care se adaugă cîteva picături de clorură de fier trivalent formează o colorație albastră de albastru de metilen în prezența hidrogenului sulfurat (se pot decela între 3 și 300 γ). Nitroprusiatul de sodiu, molibdatul de amoniu își schimbă și ei culoarea în prezența hidrogenului sulfurat.

Hidrogenul sulfurat poate fi determinat polarografic, prin spectrele în infraroșu și alte metode fizico-chimice.

Î n t r e b u i n ț ă r i. Hidrogenul sulfurat este utilizat în chimia analitică, calitativă și cantitativă. De asemenea servește în sinteza anorganică. Hidrogenul sulfurat lichid servește ca lichid crioscopic.

Sulfanii. Prin acțiunea unui acid diluat asupra unei polisulfuri alcaline sau alcalino-pămîntoase se formează un lichid uleios, gălbui, rău mirositor (C. W. S c h e e l e — 1777).

P. S a b a t i e r (1885) și apoi R e b s (1888) l-au purificat prin distilare fracționată sub presiune redusă. Lichidul conține polisulfuri de hidrogen.

F. F e h e r și W. L a u e (1953) au propus să se numească compușii de tipul H_2S_x sulfani. Principalii sulfani sînt: H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4, H_2S_5 și H_2S_6 (H. B. v a n d e r H e i j d e—1953). Sulfanii sînt comparabili cu alte hidruri (alcani, germani, borani și azani). Există sulfani H_2S_n, alcali-sulfani M_2S_n, halogenosulfani X_2S_n, dialchil sau diaril-sulfani R_2S_n. Acizii politonici pot fi considerați ca sulfani sulfonați $(HSO_3)_2S_n$ (M. S c h m i d t—1956).

Preparare. Se pot obține amestecuri de polisulfuri prin sinteză din elemente, prin acțiunea sulfurilor sau a hidrogenului sulfurat asupra sulfului, prin oxidarea menajată a sulfurilor și hidrogenului sulfurat, prin reducerea catodică a sulfului, prin reducerea anhidridei sulfuroase, prin acțiunea acizilor asupra tiosulfaților și ditioniților, prin descompunerea acizilor politionici, prin acțiunea acizilor asupra unor compuși organici sau anorganici polisulfurați etc.

Compuşi superiori se pot obţine şi prin acţiunea H_2S_2 asupra S_2Cl_2 şi S_nCl_2 (F. F e h e r şi G. W i n k h a u s —1957):

$$2H_2S_2 + S_nCl_2 = H_2S_{n+4} + 2HCl$$

Un amestec de compuşi care conţin mai mult sulf decît polisulfura alcalină iniţială se obţine cînd se tratează aceasta cu un exces de acid formic:

$$M_2S_x + 2HCO_2H = 2MCO_2H + H_2S_x$$

$$\text{şi} \quad 2H_2S_n \rightarrow H_2S_{2n-1} + H_2S$$

Are loc un proces de condensare (F. F e h e r şi H. J. B e r t h o l d — —1957). Diciano-monosulfanul $S(CN)_2$ s-a preparat prin acţiunea diclorurii de sulf asupra cianurii de mercur divalent. Prin reacţia monoclorurii de sulf asupra cianurii de argint se obţine un amestec de $S(CN)_2$ şi $S_3(CN)_2$. Dicianotrisulfanul se mai obţine prin acţiunea monoclorurii de sulf şi cianurii de argint asupra dicianomonosulfanului sau prin acţiunea hidrogenului sulfurat uscat asupra unei soluţii eterice de dicianodisulfan $S_2(CN)_2$ (H. L e c h e r şi M. W i t t w e r—1922). Se cunosc şi alţi cianosulfani: $S_n(CN)_2$ (n = 4, 5, 6, 7, 8).

Purificare. Sulful liber se elimină la început cu o soluţie de sulfură de sodiu. Gazul se antrenează în vid şi se usucă pe clorură de calciu. Compuşii preparaţi se pot conserva cîteva ore la temperatură joasă. Purificări se pot face prin distilare în vid.

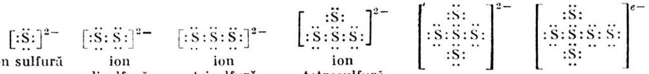
Proprietăţi fizice. Amestecul de polisulfuri de dihidrogen este un lichid uleios, gălbui, rău mirositor. Se aseamănă prin miros cu clorura de sulf sau camforul. La temperatura obişnuită trece spontan într-o culoare galben-brună. Culoarea variază de la galben slab la brun pentru membrii superiori. Energiile de legătură S—S şi S—H sînt respectiv 63,2 şi 83,1 kcal/mol, ceea ce reflectă stabilitatea sulfanilor. Atacă pielea şi o decolorează. Amestecul de polisulfuri de hidrogen este lacrimogen. Punctul de solidificare este —75°C şi cel de fierbere 78°C (tabelul 64).

Tabelul 64. **Proprietăţile fizice ale unor sulfani**

Proprietăţile	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5	H_2S_6	H_2S_7	H_2S_8
Punctul de topire, °C	—89,6	—52	—85				
Punctul de fierbere, °C	70,7 (760 mm)	50 (4 mm)					
Densitatea la 20°C, g/ml	1,3339	1,491	1,582	1,644 (15 °C)	1,688 (15°C)	1,721	1,747
Indicele de refracţie	1,631	1,729	1,791	1,836	1,867	1,893	1,912
Vîscozitatea, P	0,00616	0,1321	0,0263	0,0552	0,110	0,267	0,468

S t r u c t u r ă. Pentru determinarea structurii s-au aplicat metode ca: parachor, volum molecular, refracţie moleculară, spectre Raman, raze X şi radio-schimb. Datele sînt împărţite pentru o structură

în lanțuri mai ales în zig-zag sau structuri ramificate. Structurile ramificate se pot imagina astfel:



ion sulfură — ion disulfură — ion trisulfură — ion tetrasulfură — ion pentasulfură — ion hexasulfură

Se observă că ionii S_3^{2-}, S_4^{2-}, S_5^{2-} au aceeași structură electronică pe care o au SO_2^{2-}, SO_3^{2-} și SO_4^{2-}. Difracția de electroni, spectrele Raman, spectrele din ultraviolet și de raze X susțin structurile în lanțuri. Momentele de dipol nu sînt total favorabile acestei structuri (O. F o s s —1950).

Proprietăți chimice. Există o analogie între H_2S_2 și H_2O_2 în ceea ce privește proprietățile fizice și chimice (F. F e h è r și E. H e n e r—1947). Amestecul de sulfani se descompune ușor în hidrogen sulfurat și sulf. Reacția este catalizată de cuarț și sticlă. Lumina, aerul, temperatura și agenții oxidanți o accelerează. Viscozitatea crește pe măsură ce crește concentrația compușilor inferiori, culoarea se închide și crește conținutul în sulf. Clorul atacă lichidul respectiv formînd monoclorură de sulf. Sulfanii sînt insolubili în apă; se formează o emulsie lăptoasă. Acizii îl stabilizează. Hidroxizii alcalini reacționează cu sulfanii formînd polisulfuri alcaline și degajînd hidrogen sulfurat. Carbonatul de sodiu, sulfatul de sodiu, oxidul de magneziu descompun sulfanii. Au acțiune reducătoare asupra compușilor organici. Se dizolvă în orice proporție în disulfură de carbon. Sulfanii se pot folosi pentru obținerea sulfurilor metalice. Studiul sulfanilor a fost făcut de G. M a r o n n y (1957), W. M. L a t i m e r (1953), F. F e h é r și colab. (1947—1958).

D i s u l f u r a d e d i h i d r o g e n H_2S_2 (hidrogen disulfurat). Se separă prin distilare simplă sau distilare în vid din amestecul de sulfani (M. B a u d l e r—1946). Încălzind trisulfanul în vid sau hidrolizînd monoclorura de sulf se obține disulfura de dihidrogen.

Este un lichid uleios, galben, cu miros iritant. Este puternic lacrimogen. Are punctul de topire — 89,8°C și cel de fierbere 70,7°C. Momentul de dipol este $\mu = 1{,}17 \cdot 10^{-18}$ D. Densitatea sa este 1,37. Pe baza spectrului Raman, refracției moleculare, parachorului se admite o structură în lanț ca în cazul apei oxigenate cu cele două grupe SH perpendiculare. Distanța S—S este 2,03 Å, iar distanța S—H este 1,38 Å. Se pare că există o mică cantitate de specii $\frac{H}{H}\!\!>\!S^+\!-\!S^-$ (C. P. S m i t h și colab. 1950).

Se descompune ușor în tub de cuarț și sub acțiunea apei. Prin descompunere termică se formează sulf și trisulfan (F. F e h è r și H. W e b e r—

1957). Nu reacţionează cu sulful spre a da sulfani superiori. Reacţionează cu oxiclorura de selen:

$$2H_2S_2 + SeOCl_2 = 2HCl + SeS_2 + 2S + H_2O$$

Reacţionează de asemenea cu triclorura de fosfor formînd pentasulfură de difosfor:

$$3PCl_3 + 3H_2S_2 \rightleftarrows P_2S_5 + PSCl_3 + 6HCl$$

Bazele şi alcoolul îl descompun. Ca şi trisulfura de dihidrogen, este miscibil cu cloroformul, sulfura de carbon, benzenul şi eterul.

T r i s u l f u r a d e d i h i d r o g e n. H_2S_3 (hidrogen trisulfurat). Se obţine prin distilarea în vid la presiune redusă a amestecului de sulfani după cîteva ore de la preparare şi cristalizare fracţionată. Eliminarea mono şi disulfurii de hidrogen se realizează prin uscare pe pentaoxid de difosfor, congelare şi decantare.

Este un lichid galben deschis cu miros neplăcut, asemănător camforului şi monoclorurii de sulf. Irită pielea şi ochii. Are densitatea 1,495 la 15°C. Masa moleculară (93,2) s-a determinat crioscopic în bromoform. Molecula trisulfurii de dihidrogen conţine atomi de sulf în zig-zag legaţi prin simplă legătură.

Trisulfura de dihidrogen acţionează ca reducător şi ca oxidant. Prin agitare şi încălzire se descompune în sulf rombic şi hidrogen sulfurat. Lumina şi apa îl descompun, ca şi arsenul, antimoniul şi anhidridele lor. Cu oxidul de argint formează sulfura respectivă, prin aprindere ca şi H_2S_2. Foarte multe substanţe anorganice (oxizii de Hg, Cu, Ag, Pb, Sn, Fe, Zn, Ba, Mg, clorurile de Na, NH_4, Cd, Pb, Mg etc.) o descompun ca şi unele substanţe organice (alcooli, cetone etc.).

T e t r a s u l f u r a d e d i h i d r o g e n H_2S_4 (hidrogen tetrasulfurat). Separarea sa din amestecul de sulfuri se face prin distilare în vid (F. F e h é r şi M. B a u d l e r — 1947). Se topeşte la circa −85°C. Este un lichid galben clar, cu densitatea 1,588 la 15°C. Din spectrul Raman rezultă o structură în lanţuri neplană. Este mai puţin stabil decît di şi trisulfura de dihidrogen.

P e n t a s u l f u r a d e d i h i d r o g e n $H_2 S_5$ (hidrogen pentasulfurat). Se poate obţine descompunînd pentasulfura de amoniu $(NH_4)_2S_5$ uscată şi pură cu acid formic uscat (H. M i l l s, P. L. R o b i n s o n — 1928). Se mai poate obţine prin distilarea unui amestec de sulfani F. F e h é r şi M. B a u d l e r — 1949. Hidrogenul pentasulfurat se descompune peste 40°C. Este un lichid galben cu miros iritant. Crioscopic, în benzen, se determină o masă moleculară egală cu 152,5. Densitatea sa este 1,66 la 15°C. Spectrul Raman şi viscozitatea sa crescîndă la răcire sînt în favoarea unei structuri în lanţ.

H e x a s u l f u r a d e d i h i d r o g e n H_2S_6 (hidrogen hexasulfurat). Se separă din amestecul de sulfani prin distilare în vid. Este un compus galben colorat mai intens şi mai vîscos decît pentasulfura de

dihidrogen. Densitatea sa la 15°C este 1,699. Structura sa este probabil liniară. Punctul de topire nu este definit.

Se cunoaşte un număr de compuşi polisulfuraţi organici : $S_n(CCl_3)_2$, $(CH_3)_2S_3$ etc. Prin reacţia dintre sulfani H_2S_{1-4} şi monoclorură de sulf rezultă clorosulfani de formule S_5Cl_2, S_6Cl_2, S_7Cl_2 şi S_8Cl_2. Prin reacţia între diclorură de sulf şi H_2S_{n-2} în raportul 20 :1 la—80°C rezultă clorosulfani cu $n = 2,6$. Clorul poate fi înlocuit prin RSO_2^- cu formarea de $(RSO_2)S_3$ şi $(RSO_2)S_4$, cînd se tratează diclortrisulfanul şi diclortetrasulfanul cu RSO_2Na (F. F e h é r—1957).

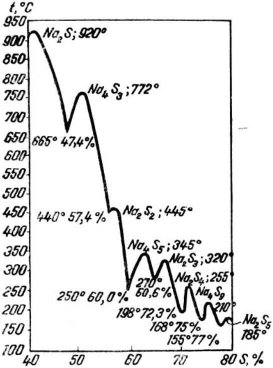


Fig. 128

P o l i s u l f u r i. Soluţiile sulfurilor alcaline şi alcalino—pămîntoase pot dizolva cantităţi mari de sulf la fierbere pentru a forma polisulfuri de formulă M_2S_x, unde x poate varia de la doi la cinci şi uneori poate fi şi mai mare :

$$Na_2S + S = Na_2S_2$$

$$Na_2S + 2S = Na_2S_3 \ldots$$

$$Na_2S + 6S = Na_2S_7$$

Prin evaporarea apei se separă din soluţie polisulfurile cristaline. Polisulfurile se mai pot prepara prin acţiunea metalelor alcaline asupra sulfului dizolvat în amoniac lichid la — 33°C. S-au mai preparat în acest fel K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, K_2S_6 şi combinaţii asemănătoare cu rubidiu şi cesiu (F. F e h é r şi H. J. B e r t h o l d—1953). Prin topirea hidroxizilor alcalini cu sulf sau prin dizolvarea sulfului în carbonaţi sau hidroxizi alcalini se obţin polisulfuri. În ultimul caz se formează şi sulfit :

$$6NaOH + 9S = 2Na_2S_4 + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Polisulfurile se mai formează şi prin oxidarea lentă a sulfurilor la aer :

$$2(NH_4)_2S + 2H_2O = 2NH_4SH + 2NH_4OH$$

$$2NH_4HS + 1/2O_2 = (NH_4)_2S_2 + H_2O$$

Diagrama de faze a sistemului $Na_2S—S$ prezintă opt maxime (fig. 128).

Culoarea polisulfurilor se intensifică cu conţinutul de sulf. Hidrolizează mai puţin decît sulfurile propriu-zise. De aceea polisulfurile de amoniu $(NH_4)_2S_4$ şi $(NH_4)_2S_5 \cdot 9H_2O$ sînt mai stabile la temperatura nor-

mală decît sulfura $(NH_4)_2S$. Polisulfurile sînt descompuse de acizi cu depunere de sulf:

$$Na_2S_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2S + S$$

sau cu formare de sulfani H_2S_x care se pot separa prin distilare în vid. Polisulfurile prezintă o structură liniară. Ele corespund unor acizi mai tari decît hidrogenul sulfurat.

COMBINAȚIILE SULFULUI CU METALELE

Sulfuri. *Structură și proprietăți.* Legătura metal-sulf are în general un caracter mai covalent decît legătura aceluiași metal cu oxigenul.

Caracterul covalent al legăturilor sulfului explică marea varietate a sulfurilor naturale și faptul că acestea au formule deosebite de ale oxizilor. Astfel, pirita FeS_2 nu are analogie printre oxizii fierului, precum Fe_3O_4 nu are analogie printre sulfurile fierului. La fel oxizii plumbului: PbO, PbO_2 și Pb_3O_4 nu au analogie cu sulfurile întrucît se cunoaște numai sulfura de plumb PbS.

Chiar dacă există analogie de formulă între oxizi și sulfuri este posibilă o deosebire de structură. Astfel, dioxidul de siliciu și disulfura de siliciu precum și Sb_2O_3 și Sb_2S_3 au structuri diferite.

Sulfurile au proprietăți metalice mai pronunțate decît oxizii. Posedă o strălucire metalică, sînt adesea semiconductori (galena). Compoziția variabilă a sulfurilor se aseamănă adesea cu aceea a aliajelor. Asemănarea cu aliajele este și mai pronunțată la selenuri și telururi. Caracterul covalent reiese și din culoarea intensă a sulfurilor în raport cu a oxizilor.

Sulfurile ca și oxizii formează o gamă de compuși intermediari între sulfuri, sulfuri duble și sulfosăruri. Sulfosărurile se obțin prin reacții asemănătoare oxosărurilor. Astfel se pot scrie reacțiile:

$$P_2O_5 + 3Na_2O = 2Na_3PO_4$$

$$P_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3PS_4$$

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

În aceste reacții se poate spune că sulfurile P_2S_5 și As_2S_3 sînt acide ca și oxidul, pentaoxidul de difosfor, iar sulfura de disodiu este bazică analog oxidului de disodiu.

Se cunosc în cazul sulfurilor ca și în cazul oxizilor, structuri care conțin radicali ca cei din tioantimoniatul de sodiu $[SbS_4]^{3-}$, lanțuri ca cele din rețeaua sulfurii duble de fier și potasiu $[FeS_2]$, foi ca cele din cristalele de wolfsbergită $Cu[SbS_2]$ și schelete tridimensionale.

După L. Pauling, electronegativitatea oxigenului (3,5) este comparabilă cu a fluorului (4,0), iar a sulfului (2,5) cu a clorului (3,0).

În general, există analogie, la formule asemănătoare între structura oxizilor și fluorurilor și între cea a sulfurilor și clorurilor.

Chiar în cadrul aceleiași categorii de compuși tipul de structură variază în grupă. De altfel, sulful se deosebește de oxigen prin tendința sa remarcabilă de a forma cu ușurință lanțuri de atomi. Aceste lanțuri se întîlnesc în polisulfuri, politionați, în sulful plastic, în selenul și telurul elementar.

Datorită posibilității de formare a unor legături de hidrogen, compușii cu oxigenul posedă proprietăți anormale și nu se poate face o analogie cu compușii analogi ai sulfului.

În aceeași grupă a sistemului periodic structura sulfurilor variază de la moleculară spre ionică. Astfel în grupa a IV-a disulfura de carbon posedă o structură care conține molecule finite, disulfura de siliciu lanțuri infinite, disulfura de titan și disulfura de zirconiu structura stratificată a diiodurii de cadmiu, disulfura de hafniu are o structură necunoscută, iar disulfura de toriu prezintă structura diclorurii de plumb divalent. În cazul sulfurilor se cunoaște întreaga gamă de structuri de la tridimensionale la moleculare (tabelul 65). Paralel variază numărul de coordinație.

Tabelul 65. **Structura cristalină a unor sulfuri**

Tipul de structură	Numărul de coordinație al lui M și S	Numele structurii	Exemple
Tridiemensională	4 : 8	Antifluorină	SM_2 (M = Li, Na, K, Rb)
	6 : 6	Na Cl	MS (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Eu, Pu)
	6 : 6	Arseniură de nichel	MS (M = Fe, Co, Ni, U, Ti, Nb)
	6 : 6	Pirită sau marcasită	MS_2 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Os, Ru)
	4 : 4	Blendă	MS (M = Be, Zn, Cd, Hg)
	4 : 4	Würtzită	ZnS, CdS, MnS
	4 : 4	Cooperit	PtS
Stratificată	6 : 3	CdI_2	MS_2 (M = Ti, Zr, Sn, Pt, Ta)
	6 : 3	$CdCl_2$	NbS_2, TaS_2
	6 : 3	Sulfură de molibden	MoS_2, WS_2
Lanțuri			Sb_2S_3, Bi_2S_3, SiS_2
Moleculară			Toate sulfurile cu molecule finite

În structurile tridimensionale este vorba de un aranjament compact de atomi de sulf. Simetria care rezultă poate fi cubică cu fețe centrate sau hexagonal compactă. În acest asamblaj se nasc goluri octaedrice și goluri tetraedrice. Pentru raportul razelor $0,414 \leqslant R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0,732$, ionii metalici ocupă golurile octaedrice, iar pentru raportul razelor $R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0,414$ cele tetraedrice. Multe indicii ca : strălucire, culoare, semiconductibilitate, insolubilitate arată că nu este vorba de un compus ionic pur. Cu cît legătura este mai covalentă cu atît suma razelor tinde

către suma razelor atomice. Caracterul covalent se mai poate recunoaște și prin faptul dacă legăturile sînt dirijate după vîrfurile unui octaedru sau tetraedru.

Singurele sulfuri ionice sînt cele ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care se dizolvă ușor în apă. Acestea cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu (MgS, CaS, BaS, PbS) sau a antifluorinei (Li_2S, Na_2S, K_2S). Structuri ionice mai formesază sulfurile unor metale tranziționale. În toate aceste cazuri este vorba de elemente care posedă sarcini scăzute.

În blendă și würtzită (ZnS) cu structură asemănătoare, legăturile au un caracter covalent pronunțat. În pirită FeS_2, există grupe discrete S_2 în care cei doi atomi de sulf sînt legați printr-o covalență. Distanța S—S este 2,10Å. Rețeaua cristalină este cea a clorurii de sodiu cu grupele S_2 în locul ionilor de clor. Marcasita, o formă polimorfă a piritei are o structură asemănătoare, însă mai puțin simetrică.

Structuri tridimensionale. Tipul clorură de sodiu. Structura sulfurii de calciu este dată în fig. **129**. Pentru a aprecia caracterul ionic sau covalent al sulfurilor de acest tip se dau în tabelul 66 distanțele interatomice experimentale sau calculate pentru o structură ionică sau covalentă cît și raportul razelor. Se observă că aceste săruri posedă un puternic caracter ionic. Sulfura de plumb nu este de tip ionic, ceea ce rezultă și din luciul său metalic.

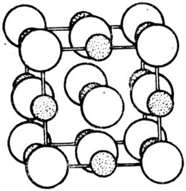


Fig. 129

Tabelul 66. **Distanțe interatomice în sulfuri de tip NaCl**

Sulfura	Distanța M—S (*exp.*)	Suma razelor ionice	Suma razelor atomice	$\frac{R_{M^{2+}}}{R_{S^{2-}}}$
MgS	2,595	2,49	2,50	0,37
CaS	2,84	2,83	3,01	0,55
SrS	2,93	2,97	3,18	0,60
BaS	3,175	3,19	3,22	0,74
PbS	2,96	3,00	2,79	0,62

Sulfurile duble $KBiS_2$ și $NaBiS_2$ au aceeași structură; atomii de sulf formează o rețea cubică cu fețe centrate și atomii metalici ocupă la întîmplare golurile octaedrice (J. W. Boon —1944).

Tipul arsenurii de nichel. Structura pirotinei FeS constă din atomii de sulf aranjați într-o rețea hexagonal compactă (fig. 130). Atomii de fier ocupă golurie octaedrice. În structura arsenurii de nichel un atom de metal posedă șase atomi de arsen într-o primă vecinătate și aproape la aceeași distanță încă doi atomi metalici. Din distanțele interatomice (tabelul 67) se trage concluzia că în cazul unor sulfuri de acest tip, legătura M—S este mai mult covalentă decît ionică. Succe-

siunea păturilor este *AB AB*... Se pare că legăturile metal-metal sînt esențiale pentru stabilitatea acestei structuri. În structura arsenurii de nichel cristalizează NiAs, CoTe, NiTe, CrSb, CoSb, TiS, VS, FeS, CoS, NiS, TiSe, VSe, CrSe, CoSe, NiSe, TiTe, VTe, CrTe, MnTe,

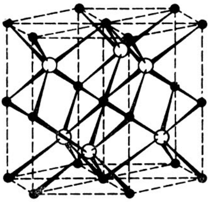


Fig. 130

Tabelul 67. **Distanțe interatomice în compuși de tip AB**

Compusul AB	Distanța de la A la	
	6B, Å	2A, Å
NiAs	2,43	2,52
FeS	2,45	2,89
CoTe	2,62	2,68
NiTe	2,64	2,68
CrSb	2,74	2,73
CoSb	2,58	2,60

CoTe, NiTe. Aceste sulfuri au o structură metalică pronunțată și sînt buni semiconductori.

Structura ideală a arsenurii de nichel este stabilă la temperaturi înalte. La temperaturi mai joase cînd raportul razelor este mic, atomii de sulf ocupă locuri dezordonate (NbS), cînd raportul este mediu se pot forma suprastructuri (FeS) rețelele se pot deforma (CrS, TiS) sau se poate forma o nouă structură (NiS milleriță), iar cînd raportul razelor este mare compusul se disproporționează în două faze.

În orice caz, sistemele respective sînt mai complicate. De exemplu, în cazul pirotinei la 290°C s-au găsit trei faze : β_1 cu compoziția $Fe_{1,000}$—S care este o suprastructură a arsenurii de nichel (E. F. Bertant—1954), β_2 cu compoziția $Fe_{0,935}$—S la $Fe_{0,900}$—S care este o structură de tip arsenură de nichel în sensul că rețeaua este deficitară în atomi de fier și β_3 de compoziție aproximativă $Fe_{0,877}$—S (Fe_7S_8) cristalizată în sistemul monoclinic. Sulfura de fier (II) are structura arsenurii de nichel. Analize atente dau formule de la Fe_6S_7 la $Fe_{11}S_{12}$, ceea ce corespunde unui compus nestoechiometric. Prin măsurători de densitate s-a determinat că acest compus este în realitate deficitar în fier. Rețeaua sulfurii rămîne intactă și lipsesc atomi de fier (G. Hägg și I. Sücksdorff—1933).

T i p u l a n t i f l u o r i n e i. În structura sulfurii de dilitiu Li_2S, atomii metalici ocupă locul fluorului și cei de sulf locul calciului. Atomii de sulf formează o rețea cubică cu fețe centrate. Atomii metalici ocupă golurile tetraedrice (fig. 131). Distanțele interatomice concordă în acest caz cu suma razelor ionice, ceea ce reflectă o structură esențial ionică. Caracterul esențial ionic al legăturilor în rețeaua sulfurii de dilitiu este indi-

cat şi de faptul că solubilitatea acestora în apă este mare. Cristalizează în acest tip de reţea Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S.

T i p u l b l e n d e i. În structura sulfurii de zinc ZnS, atomii de sulf formează o reţea cubică cu feţe centrate. Numai jumătate din golurile tetraedrice sînt ocupate de atomii metalici. În centrul a patru cuburi din cele opt în care se împarte cubul mare în mod alternativ există atomi de zinc (v. fig. 202, Vol. I).

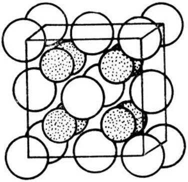


Fig. 131

Distanţele interatomice se acordă bine cu suma razelor neutre, ceea ce reflectă un caracter covalent. Aceste sulfuri sînt colorate şi au un caracter mai mult sau mai puţin semiconductor. Cristalizează în această reţea ZnS, BeS, MnS (roşie), CdS, HgS (neagră). Succesiunea păturilor este *ABC ABC*...

Structura calcopiritei $CuFeS_2$ poate fi comparată cu a blendei (L. P a u l i n g, L. O. B r o c k w a y — 1932). Golurile tetraedrice create de asamblajul atomilor de sulf ca şi în blendă sînt ocupate alternativ de atomi de fier şi cupru. Rezultă o structură pătratică provenită din suprapunerea a două celule simple de tipul blendei.

T i p u l w ü r t z i t e i. În structuta sulfurii de zinc, atomii de sulf formează o reţea hexagonal compactă. Atomii metalici ocupă jumătate din golurile octaedrice. Succesiunea straturilor este *AB AB* (v. fig. 203, Vol. I). Într-o reţea de tip würtzită cristalizează ZnS, CdS, MnS, ZnO, SiC, AlN.

Distanţele interatomice experimentale concordă bine cu suma razelor neutre, ceea ce reflectă un caracter covalent.

Structura enargitei Cu_3AsS_4 constă dintr-o reţea würtzită pentru atomii de sulf. Atomii metalici de zinc sînt înlocuiţi în proporţie de 3/4 prin atomi de cupru şi o pătrime cu atomi de arsen. Un atom de sulf este deci înconjurat de trei atomi de cupru şi un atom de arsen, aranjaţi tetraedric. Celula este multiplă faţă de cea a würtzitei. Această structură arată că este vorba de o sulfură dublă. Formula chimică nu indică o corelaţie cu structura.

În toate structurile precedente a fost vorba de un aranjament compact al atomilor de sulf.

S t r u c t u r a c o o p e r i t e i PtS. Cooperita prezintă o structură în care platina se leagă cu patru atomi de sulf într-un plan şi fiecare atom de sulf se găseşte în centrul unui tetraedru format din patru atomi de metal (fig. 132). Legăturile dirijate precum şi faptul că spaţiul nu este complet ocupat indică un caracter covalent. Coordinaţia patru precum şi distanţele interatomice confirmă cele de mai sus. În structura sulfurii de paladiu, coordinaţia atomilor este analogă celei din structura sulfurii de platină, însă nu este aşa de regulată.

Structuri stratificate. Structura sulfurii de staniu SnS. Structura sulfurii de staniu s-a determinat prin comparație cu cea a diiodurii de cadmiu. Poziția exactă a atomilor de sulf nu se cunoaște. Atomii de sulf ar fi aranjați într-o rețea hexagonal compactă. Atomii de

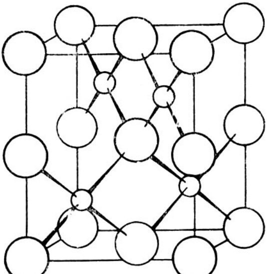


Fig. 132

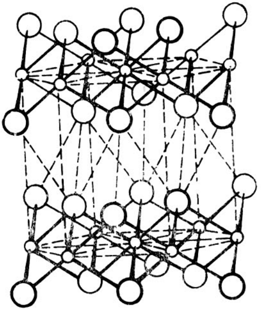


Fig. 133

metal ocupă jumătate din golurile octaedrice. Un strat de goluri octaedrice este ocupat, altul nu. Structura substanței constă din pături de atomi S—Sn—S (fig. 133). Distanța Sn—S este 2,55 Å. Aceasta este o valoare intermediară între suma razelor ionice 2,84 Å și suma razelor atomice 2,45 Å. Deci legătura poate avea un caracter covalent. Cristalizează în această structură SnS, TiS, ZrS (G. Hägg, N. Schönberg—1954).

Structura molibdenitei MoS_2. Atomii de sulf sînt aranjați ca în fig. 134. Atomii metalici ocupă golurile prismatice dintre aceștia. Se observă o succesiune de atomi S—Mo—S. Distanța verticală între doi atomi de sulf din pătură este 2,98 Å și între doi atomi de sulf dintre două pături este 3,66 Å. Distanța experimentală Mo—S este 2,35 Å, pe cînd suma razelor atomice este 2,50 Å și a celor ionice 2,41 Å. Structura nu este ionică după cum rezultă din suma razelor și din faptul că legăturile sînt dirijate (N. G. Penney și J. S. Anderson — 1937). Molibdenita prezintă un clivaj în genul talcului. Combinațiile ZrS_2, SnS_2, TiS_2 și PtS_2 cristalizează în structura diiodurii de cadmiu.

Orpimentul As_2S_3 este un cristal de simetrie monoclinică (N. Norimoto și T. Ito — 1950). Clivează după planul (010). Structura constă din foi paralele în care atomii de arsen sînt înconjurați de trei atomi de sulf (fig. 135). Atomii hașurați sînt în spatele hîrtiei la anumite înălțimi, iar cei nehașurați în fața hîrtiei la anumite înălțimi. Fiecare atom de sulf se leagă de doi atomi de arsen.

O structură în pături se găsește în cristalul de wolfsbergită cu compoziția $CuSbS_2$ (W. H o f m a n n — 1933). Vecinii unui atom de Sb dintr-o pătură sînt un atom de sulf la 2,44 Å și doi atomi de sulf la 2,75 Å (fig. 136). Între straturi există legături mai slabe Sb — S la distanța 3,11 Å

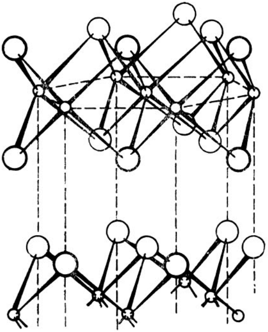


Fig. 134

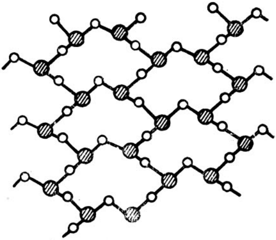


Fig. 135

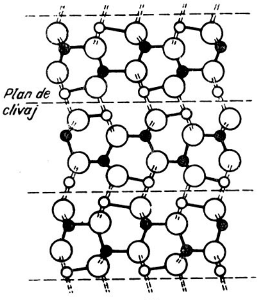


Fig. 136

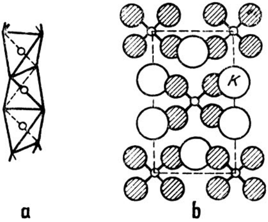


Fig. 137

care determină clivajul compusului. Antimoniul în acest compus se găsește într-un gol piramidal, iar cuprul într-un gol tetraedric, ambele goluri fiind formate de atomii de sulf.

O serie de sulfuri de tipul M_2S_3 sînt formate dintr-o împachetare compactă a atomilor de sulf, atomul de metal ocupînd goluri tetraedrice

(Al_2S_3, βGa_2S_3, αGa_2S_3, γGa_2S_3), octaedrice (Cr_2S_3, Al_2S_3) sau amîndouă (In_2S_3). O serie de sulfuri posedă structuri în care metalul are numărul de coordinație opt (Ce_2S_3, La_2S_3, Ac_2S_3, Pu_2S_3, Am_2S_3).

Structuri în lanțuri. Disulfura de siliciu SiS_2 formează o frumoasă structură în lanțuri de tetraedri SiS_4 (E. Zintl și K. Loosen—1935) Lanțurile sînt legate foarte slab. Este vorba de o structură fibroasă. Distanța între lanțuri este 3,75 Å. Legătura Si—S din lanț are un caracter pronunțat covalent.

Sulfura dublă de fier și potasiu $KFeS_2$ are o structură fibroasă. Lanțurile sînt constituite din radicali $[FeS_2]^-$ cu structură asemănătoare (fig. 137, *b*) lanțurilor din disulfura de siliciu însă legate unele de altele prin atomi de potasiu. Este colorată în albastru (I. W. Boon și C. H. Mc Gillavry—1942). Se observă un lanț în direcția planului [001] (fig. 137, *a*).

Structura stibinei constă și ea dintr-un polimer $(Sb_2S_3)_n$ (E. Hellner și G. Leinwerber — 1956). Este asemănătoare bismutinei Bi_2S_3. Fiecare lanț conține două foi distincte. Atomii de antimoniu din fiecare lanț sînt legați de atomii de sulf din celălalt lanț prin legături foarte strînse (2,51 și 2,38 Å). Fiecare lanț conține două șiruri de atomi în zig-zag. Distanțele Sb—S sînt intermediare între suma razelor ionice și suma razelor atomilor neutri. Se poate observa de asemenea o coordi-

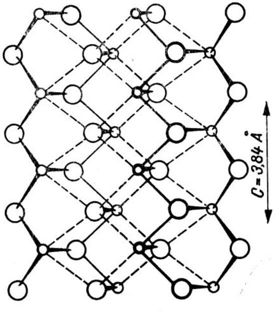


Fig. 138

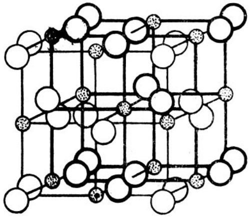


Fig. 139

nație piramidală, aproape triunghiulară atît pentru atomii de sulf cît și pentru cei de antimoniu (fig. 138). Toate acestea reflectă un caracter covalent. În structura trisulfurii de diantimoniu mai cristalizează Th_2S_3, U_2S_3 și Np_2S_3.

Structuri cu radicali simpli. P o l i s u l f u r i . Pirita FeS_2 posedă o structură tridimensională. În punctele rețelei se găsesc grupe de molecule S_2 legate între ele printr-o legătură covalentă (fig. 139). Distanța dintre acești doi atomi de sulf este 2,14 Å comparabilă cu cea dintre doi atomi de sulf în sulful ortorombic (2,10 Å). Grupele de sulf formează o rețea cubică cu fețe centrate. Atomii de fier ocupă mijlocul laturilor celor două baze și vîrfurile și centrul paralelogramului din planul median. Distanța Fe—S este 2,26 Å, pe cînd suma razelor atomice este 2,29 Å și a razelor ionice 2,62 Å. În același tip de rețea cristalizează NiS_2, CoS_2, MnS_2, NiSbS, CoAsS, NiAsS (M. A. P e a c o c q și W. G. H e n r y—1948).

Marcasita FeS_2 este ortorombică și comparabilă din punct de vedere structural cu pirita. Atomii grupei S_2 se găsesc la distanța 2,21 Å, iar distanța Fe—S este 2,25 Å. Grupele S_2 ocupă centrul bazelor și mijlocul laturilor perpendiculare (fig. 140). Atomii de fier ocupă vîrfurile și centrul poliedrului. Cristalizează în aceeași structură FeSbS și mispichelul FeAsS (M. J. B u e r g e r —1936).

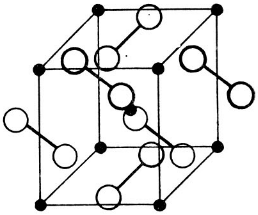


Fig. 140

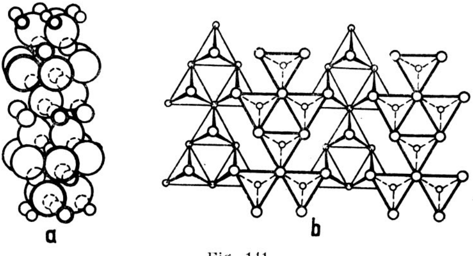


Fig. 141

S t r u c t u r a c u b a n i t e i $CuFe_2S_3$. Este construită prin analogie cu structura würtzitei în așa fel încît perechi de tetraedre FeS_4 sînt legate adiacent (M. J. B u e r g e r—1947). S-a sugerat că atomii de fier se pot lega între ei în perechi. Aceasta este o sulfură complexă care are proprietăți feromagnetice. Atît fierul cît și cuprul sînt legați tetraedric cu patru atomi de sulf. O treime din atomii de sulf au ca vecini doi atomi de cupru și doi atomi de fier, pe cînd restul are ca vecini trei atomi de

fier şi unul de cupru (fig. 141, *a*). O parte din tetraedre au vîrfurile în sus şi altele în jos (fig. 141, *b*).

Pe lîngă acest tip de structuri mai există şi structuri complexe construite din poliedre în care metalul are o coordinaţie tetraedrică şi una octaedrică în acelaşi timp ($FeCr_2S_4$, CuV_2S_4 etc.) sau numai octaedrică ($PbSnS_2$, $NaBiS_2$, $KBiS_2$ etc.).

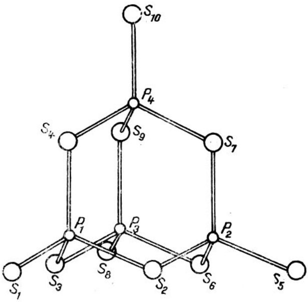


Fig. 142

Structuri cu radicali complecşi izolaţi. Realgarul As_4S_4 este constituit din molecule izolate As_4S_4 legate între ele prin forţe van der Walls (T. Ito, N. Morimoto şi R. Sadanaga — 1952). Din densitatea de vapori rezultă formula dublă. Distanţa As—As este de 2,59 Å. Toate structurile sulfurilor fosforului (P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10}) sînt de acelaşi tip, adică conţin în reţea molecule complexe izolate. În cazul de casulfurii de tetrafosfor P_4S_{10}, atomii de fosfor ocupă vîrfurile unui tetraedru (fig. 142). Un număr mare de sulfuri complexe posedă structuri mai complicate care nu pot fi puse în corelaţie cu tipurile principale. Fără îndoială că structurile lor speciale le determină proprietăţi de mare importanţă.

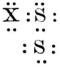
COMBINAŢIILE SULFULUI CU HALOGENII

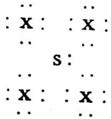
Combinarea sulfului cu halogenii se face uşor, direct, la rece sau prin ridicarea temperaturii şi cu degajare de căldură. Afinitatea sulfului faţă de halogeni variază paralel cu electronegativitatea halogenilor. Numărul halogenurilor formate scade cu numărul atomic. Stabilitatea termică a halogenurilor scade de la fluor la brom (tablelul 68). Se cunosc următoarele tipuri de combinaţii: S_2X_2(X = F, Cl, Br), SX_2(X = = F, Cl), SX_4(X = F, Cl), S_2X_{10} (X = F, Cl) şi SF_6. În afară de aceste combinaţii se mai cunosc oxihalogenuri de tipurile OSX_2(X=F, Cl, Br) şi O_2SX_2 (X = F, Cl). În afară de fluoruri, toate se descompun în apă. Saturarea păturii electronice exterioare a sulfului cu completarea octetului se realizează prin formarea a două covalenţe şi conduce la halogenuri de tip SX_2. În acest fel se formează molecula triunghiulară de tip $:\ddot{\underset{..}{X}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{X}}:$

Halogenurile de tip S_2X_2 pot fi formulate liniar: $:\ddot{\underset{..}{X}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{X}}:$ sau cu o le-

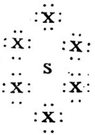
Tabelul 68. **Proprietățile fizice ale unor halogenuri ale sulfului**

S_2X_2	SX_2	SX_4	SX_6
S_2F_2 gaz incolor p. t. ~ – 120 °C p. f. ~ – 40 °C	SF_2 gaz incolor p. f. ~ –35°C	SF_4 gaz incolor p. t. = – 120 °C p. f. = – 40 °C	SF_6 gaz incolor p. t. = – 50 °C (sub presiune) sublimează la –64°C
S_2Cl_2 lichid oranj p. t. ~ –80°C p. f. ~ 135°C	SCl_2 lichid roșu închis p. t. = – 78 °C p. f. = 59 °C	SCl_4 lichid galben p. t. ~ –30°C la fierbere se descompune	
S_2Br_2 lichid roșu p. t. ~ –40°C la fierbere se descompune			

gătură dativă: . Această ultimă structură deși explică mai bine proprietățile chimice (dismutație) nu a fost confirmată prin difracție de electroni. Formulele SX_4 (tetraedrică):



și SX_6 (octaedrică):



se explică prin covalențe normale care nu respectă regula octetului, deoarece sulful posedă în jurul său zece și respectiv doisprezece electroni. Volumul ionului de fluor (1,33 Å) este destul de mic, ceea ce permite

coordinarea a şase ioni fluor în jurul sulfului S^{6+} (0,3 Å), pe cînd volumul ionului de clor (1,81 Å) fiind mult mai mare s-ar produce o impiedicare sterică la formarea unui compus hexacoordinat, care de altfel nu se formează.

Combinaţiile sulfului cu fluorul. Se cunosc sigur patru combinaţii cu fluorul: S_2F_2, SF_4, S_2F_{10} şi SF_6. Reacţia directă dintre fluor şi sulf conduce la hexafluorura de sulf. Punctele de fierbere şi de topire cresc cu masa moleculară (tabelul 69). Toate fluorurile sînt incolore şi aşa cum se

Tabelul 69. **Proprietăţile fizice ale fluorurilor sulfului**

Compusul	Culoarea	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere, °C	Căldura de formare kcal/mol
S_2F_2	incolor	−120,5	−38,4	—
SF_2 (?)	incolor	− 35 (?)	—	—
SF_4	incolor	−124	−40	—
SF_6	incolor	−50,8	−63,7 (subl.)	262
S_2F_{10}	incolor	− 92	29	461

va vedea posedă o căldură de formare mare în raport cu alte halogenuri. Existenţa monofluorurii de sulf S_2F_2 şi a difluorurii de sulf SF_2 este încă în discuţie. Au fost obţinute prin acţiunea sulfului asupra difluorurii de zinc sau difluorurii de plumb.

Monofluorura de sulf S_2F_2. Prin încălzirea la punctul de topire al sulfului a unui amestec de sulf şi fluorură de argint se formează monofluorura de sulf (M. Centnerswer şi C. Strenk—1925):

$$2AgF + 3S = Ag_2S + S_2F_2$$

Este un gaz dens, incolor, care atacă uşor căile respiratorii. Lichidul are densitatea 1,5 la −100°C. Se disociază uşor şi în contact cu apa formează acid fluorhidric şi acid sulfuros.

Tetrafluorura de sulf SF_4. A fost preparată şi analizată de **J. Fischer** şi W. Jaencker (1929) prin reacţia executată la rece:

$$4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4$$

Tetrafluorura de sulf se culege într-o alonjă cu aer lichid. Se obţine şi prin sinteză la temperatură joasă. Se poate acţiona asupra fluorurii de sodiu în acetonitril la 70−80°C cu diclorură de sulf (C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith şi D. D. Coffman—1960)

$$3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

Formează ușor oxidifluorură conform reacţiilor :

$$CO_2 + SF_4 = SOF_2 + COF_2$$

$$COF_2 + SF_4 = SOF_2 + CF_4$$

Se comportă ca un agent fluorurant al substanţelor organice. Provoacă tuse și este periculoasă ca fosgenul. Pură nu atacă sticla. Reacţionează cu apa formînd dioxid de sulf și acid fluorhidric :

$$SF_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HF$$

Hexafluorura de sulf SF_6. Se formează direct din elemente cu aprindere (H. Moissan—1901, H. Moissan și P. Lebeau—1900).

$$S + 3F_2 = SF_6 \qquad \Delta H = -260 \text{ kcal}$$

Se trece fluorul peste sulf într-un tub de cupru. Produsul se prinde într-un balon răcit cu eter și zăpadă carbonică și se purifică prin distilare fracţionată. Prin agitare cu apă alcalinizată se înlătură fluorurile inferioare.

Hexafluorura de sulf este un gaz incolor, inodor și necombustibil. Un litru de SF_6 în stare gazoasă cîntărește 6,602 g. Densitatea lichidului este 1,88 la —50,8°C. În stare gazoasă este insolubilă în apă și ușor solubilă în alcool. Este un compus foarte stabil. Aceasta se explică prin faptul că sulful este legat cu șase atomi de fluor prin șase covalenţe. Hexafluorura de sulf are o structură octaedrică. Sulful posedă în această combinaţie doisprezece electroni în stratul de valenţă. Nu se disociază la 800°C, prin efluvii sau scîntei slabe.

Nu reacţionează cu hidrogenul, halogenii, borul, carbonul, siliciul, fosforul, arsenul, hidracizii, amoniacul, hidroxizii, oxidul de cupru, metalele rare și cuprul. Sodiul (900°C) și magneziul o atacă la temperatură înaltă :

$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF$$

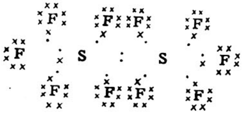
Cu oxigenul, sub acţiunea scînteilor electrice, se formează oxidifluorură de sulf. Reacţionează cu hidrogenul sulfurat :

$$SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$$

Avînd numărul de coordinaţie maxim, hexafluorura de sulf este un acceptor.

Decafluorura de disulf S_2F_{10}. Se prepară distilînd fracţionat produsul ce rezultă din reacţia sulfului cu fluorul (K. G. Denbigh și R. F. Whytlaw-Gray—1934). Este un lichid incolor cu densitatea 2,08 la 0° C. Avînd în vedere căldura sa de formare, este un compus foarte

stabil, aproape ca și hexafluorura de sulf. Stabilitatea mai mică a acestei combinații a fost explicată prin legături monoelectronice:



Combinațiile sulfului cu clorul. Clorul reacționează cu sulful la temperatura ordinară formînd un lichid galben clar de monoclorură de sulf S_2Cl_2. Aceasta supusă acțiunii clorului se transformă într-un lichid roșu de diclorură de sulf SCl_2 care la circa 100°C se scindează în clor și monoclorură de sulf. În această reacție apar compuși intermediari. Prin acțiunea clorului asupra sulfului, S_2Cl_2 sau SCl_2, sub temperatura de −80°C se formează tetraclorură de sulf SCl_4, foarte instabilă disociindu-se în clor și diclorură de sulf. La temperatura și presiunea ordinară nu poate exista. Deci stabilitatea clorurilor de sulf scade în șirul S_2Cl_2, SCl_2 și SCl_4. Punctele de topire și de fierbere variază regulat cu masa moleculară (tabelul 70).

Tabelul 70. **Proprietățile fizice ale clorurilor sulfului**

Compusul	Culoarea	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Căldura de formare kcal/mol
S_2Cl_2	galben	−80	138	14,4
SCl_2	roșu	−78	59 desc.	12,0
SCl_4	galben	−31	desc.	13,7

Variația culorii monoclorurii de sulf cu conținutul de clor, variația punctelor de fierbere (A. H. W. A t e n 1905), a punctelor de înghețare a amestecurilor de clor și sulf indică existența S_2Cl_2, SCl_2 și SCl_4. Un amestec de diclorură de sulf clorurată și monoclorură de sulf încălzită în prealabil la 100°C și apoi răcit prezintă variația punctelor de topire, dată în fig. 143 (T. M. L o w r y, L. P. M a c H a t t o n și G. G. J o n e s — 1927). Graficul respectiv pune în evidență existența a patru compuși cu sulf.

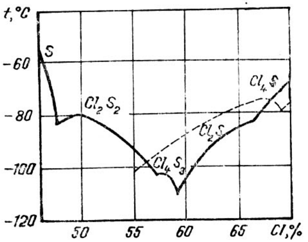


Fig. 143

Monoclorura de sulf S_2Cl_2. A fost preparată de H a g e m a n n (1782) prin acțiunea directă a clorului asupra sulfului la temperatura obișnuită:

$$2S(solid) + Cl_2(gaz) = S_2Cl_2\ (lichid)$$

$$\Delta H = -14\ kcal$$

Clorul reacționează cu sulful și la —90°C. Astăzi se trece clorul uscat peste sulful topit și produsul se rectifică prin distilare. Se lucrează în exces de sulf pentru a împiedica disocierea. Se mai formează prin acțiunea diclorurii de mercur, diclorurii de staniu, pentaclorurii de fosfor și a oxidiclorurii de sulf asupra sulfului, prin acțiunea clorului asupra sulfurilor metalice sau asupra disulfurii de carbon în prezență de iod sau triclorură de antimoniu:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Pe baza reacției între pentasulfura de difosfor și diclorura de tionil:

$$P_2S_5 + 5O = S\langle^{Cl}_{Cl} = P_2O_5 + 5S = S\langle^{Cl}_{Cl}$$

și a spectrului de absorbție în ultraviolet s-a admis o structură cu legătură dublă între atomii de sulf. Studii de difracție de electroni indică o legătură simplă între atomii de sulf (K. J. Palmer — 1938). În această ipoteză, monoclorura de sulf S_2Cl_2 s-ar formula:



Rotația liberă în jurul legăturii S—S ar duce la posibilitatea unei structuri *cis* și a uneia *trans*. Întrucît unele proprietăți (moment de dipol $\mu = 1{,}60 \cdot 10^{-18}$ u.e.s C.G.S.) pledează fie pentru o structură fie pentru alta, G. Giacomello (1935) propune un echilibru între cele două forme:

$$S = S\langle^{Cl}_{Cl} \rightleftharpoons Cl-S-S-Cl$$

Proprietăți fizice. Este un lichid uleios, galben oranj, care miroase urît, fumegă la aer și atacă mucoasele. Densitatea sa este 1,679 la 20°C. Monoclorura de sulf lichidă nu este asociată. Este un lichid refringent n_D 1,666. Conductibilitatea electrică este mică $1{,}3 \cdot 10^{-10}\ \Omega^{-1}$ la 20°C. Este lichid ionizant. Datele asupra presiunii de vapori indică sigur formula S_2Cl_2 și nu SCl. Determinarea crioscopică a masei moleculare în benzen, duce la valori care variază cu timpul.

Entalpia de reacție ΔH calculată pornind de la echilibrul:

$$S_2Cl_2 \rightleftharpoons S_2 + Cl_2$$

nu coincide cu cea determinată termic (R. C. Barton și D. M. Yost-1935) ceea ce implică un mecanism de descompunere mai complex. Hidrolizează cu apa formînd dioxid de sulf, hidrogen sulfurat și acid clorhidric care evoluează ulterior:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$$

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

Prima dintre aceste reacţii ar putea fi interpretată considerînd monoclorura de sulf ca o combinaţie în care un atom de sulf cu grad de oxidare −2 se leagă printr-o covalenţă dativă de-al doilea sulf tetravalent pozitiv. Benzenul, toluenul, tetraclorura de carbon, acidul acetic, bromul, o dizolvă permiţînd determinarea masei ei moleculare, ebulioscopic şi crioscopic.

P r o p r i e t ă ţ i   c h i m i c e. Monoclorura de sulf reacţionează cu hidrogenul la 150°C formînd acid clorhidric şi sulf, iar cu oxigenul la roşu formează dioxid şi trioxid de sulf şi clor. Fosforul se dizolvă în monosulfură formînd triclorură şi sulfură de fosfor sau triclorosulfură de fosfor şi sulf cînd nu este în exces. Arsenul şi antimoniul sînt transformate în cloruri. Monoclorura de sulf hidrolizează lent. Fumegă în aerul umed. Produşii de hidroliză evoluează ulterior formînd sulf precipitat, coloidal, acizi di, tri, tetra şi pentationici etc. :

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2S + SO_2$$

Prin acţiunea scînteilor electrice asupra unui amestec de monoclorură de sulf şi dioxid de sulf are loc reacţia :

$$S_2Cl_2 + SO_2 = SO_2Cl_2 + 2S$$

Reacţionează energic cu amoniacul şi cu oxizii metalelor între 300 şi 400°C, transformîndu-i în cloruri. Are deci acţiune reducătoare şi clorurantă. Sulfaţii de sodiu, potasiu şi plumb sînt transformaţi în cloruri la 150°C.

$$2S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = SO_2Cl_2 + 2NaCl + SO_2 + 3S$$

Sulfurile de arsen (III), antimoniu (III), staniu (II) şi mercur (II) sînt transformate în cloruri.

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Este folosită în chimia organică drept clorurant şi sulfurant. Se utilizează la vulcanizarea cauciucului fiind un bun dizolvant pentru sulf şi la prepararea tetraclorurii de carbon :

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$$

Trecînd vaporii de monoclorură de sulf S_2Cl_2 peste oxizii de bor, siliciu, aluminiu şi titan la 500−600°C se obţin clorurile respective. Deoarece are proprietatea de a dizolva sărurile metalice şi diferiţi compuşi organici, monoclorura de sulf este întrebuinţată ca dizolvant pentru determinarea masei moleculare pe cale crioscopică sau ebulioscopică.

Clorosulfanii. Monoclorura de sulf dizolvă sulful (22 g S la 100 g S_2Cl_2) reacţionînd cu el. O. R u f f şi H. G o l l a (1925) au izolat tri şi tetradiclorosulfanii.

Monoclorura de sulf suferă o condensare la 900°C formîndu-se compuşi de tipul $Cl - S_x - Cl$ ($x = 20-30$) cu atomi de sulf în zig-zag (F. F e h é r şi M. B a u l l e r − 1952). Se pot prepara sulfani tratînd la

temperatură joasă (— 80°C) diclorura de sulf sau alt diclorosulfan cu un sulfan şi fracţionînd compusul obţinut (F. F e h é r şi H. W e b e r — 157):

$$H_2S + 2S_2Cl_2 = 2HCl + Cl - S_5 - Cl$$

Diclorsulfanii sînt lichide colorate în roşu oranj. Spectrul Raman arată că nu conţin atomi de sulf dizolvaţi. Densitatea, culoarea, indicele de refracţie, refracţia moleculară şi viscozitatea cresc în seria SCl_2, S_2Cl_2, S_3Cl_2, S_4Cl_2, S_5Cl_2 şi S_6Cl_2. Mirosul neplăcut al primilor termeni dispare pe la S_5Cl_2. Se dizolvă în cloroform, tetraclorură de carbon, disulfură de carbon etc. Se conservă uşor la temperatură joasă (— 80°C).

Diclorura de sulf SCl_2. Trecînd monoclorura de sulf prin sulful lichid se obţin amestecuri ce conţin diclorură de sulf (J. B. D u m a s — 1825, F r. G u t h r i e — 1859). Prin distilare fracţionată, în absenţa umidităţii, se obţine diclorura de sulf.

Trecînd un curent de clor la 0°C prin monoclorura de sulf are loc la început o dizolvare a clorului care apoi reacţionează cu monoclorura de sulf, culoarea schimbîndu-se din galben în roşu brun. În timpul reacţiei are loc o concentraţie de volum care este maximă pentru raportul echimolecular $S_2Cl_2/Cl_2 = 1/1$.

Este un lichid roşu bordo, uşor disociabil. Prin răcire au loc fenomene variate şi curioase explicate printr-o polimerizare (E. B e c k m a n n şi T. K l o p f e r — 1909), dar care mai probabil se explică prin impurităţile şi disocierea diclorurii de sulf. Chiar la temperatura ordinară are loc reacţia:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2SCl_2$$

Prin ebulioscopie în clor lichid şi crioscopie în monoclorură de sulf s-a arătat că este vorba de un compus şi nu de un amestec. Prin difracţie de electroni s-a arătat că molecula este unghiulară cu $\alpha = 101°$ şi distanţa S—Cl = 1,99Å (K. J. P a l m e r — 1938).

Diclorura de sulf hidrolizează formîndu-se acid clorhidric, tiosulfuric şi sulf liber. Din punct de vedere chimic se comportă ca şi monoclorura de sulf. Se utilizează ca dizolvant al sulfului şi la vulcanizarea cauciucului.

Tetraclorura de sulf SCl_4. Această substanţă se prepară prin acţiunea clorului gazos asupra sulfului, monoclorurii şi diclorurii de sulf, la temperatura de — 30°C (O. R u f f — 1904, L. M i c h a e l i s şi O. S c h i f f e r d e c k e r — 1873). La temperatura obişnuită nu poate exista. Se mai poate obţine din anhidridă sulfuroasă şi fosgen:

$$SO_2 + 2COCl_2 = 2CO_2 + SCl_4$$

La temperatura camerei este complet descompusă în diclorură de sulf şi clor. Hidrolizează formînd acid clorhidric şi anhidridă sulfuroasă:

$$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl$$

Reacţionează de asemenea cu trioxidul de sulf formînd diclorură de tionil, dioxid de sulf şi clor:

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$$

Formarea unor combinaţii duble mai stabile şi totuşi hidrolizabile este o dovadă a existenţei sale: $SCl_4 \cdot SnCl_4$, $SCl_4 \cdot SbCl_5$, $SCl_4 \cdot FeCl_3$ $SCl_4 \cdot AlCl_3$, $SCl_4 . AuCl_3$, $SCl_4 . 2ICl_3$.

Se admite că posedă o structură tetraedrică. Pentru a explica instabilitatea ei s-a admis că două legături sînt covalente normale, iar alte două sînt monoelectronice, ceea ce pare discutabil.

Combinaţiile sulfului cu bromul. Monobromura de disulf S_2Br_2 a fost obţinută impură de A. J. Balard (1826) dizolvînd sulful în brom şi distilînd produsul roşu închis sub presiune redusă. O. Ruff şi F. Wenzel (1903) au obţinut-o în stare pură încălzind bromul cu sulful în exces, în tub închis şi distilînd produsul sub presiune foarte redusă. Se mai obţine din monoclorură de sulf cu bromură de potasiu (Shape — 1895). Studii crioscopice şi ebulioscopice confirmă existenţa ei.

Deşi monobromura de sulf dizolvă brom, totuşi nu s-a putut pune în evidenţă existenţa altor bromuri (Muir — 1875). Variaţia densităţii amestecurilor de monobromură de sulf şi brom, a presiunii de vapori, confirmă cele de mai sus (O. Ruff şi G. Winterfeld — 1903).

Monobromura de sulf este un lichid roşu, greu, cu densitatea 2,635 la 20°C. Masa cristalină roşie obţinută prin răcire se topeşte la — 46°C. La 57°C fierbe sub presiune de 0,22 mm Hg. Se dizolvă în sulf lichid dînd o soluţie conductibilă.

Monobromura de sulf reacţionează violent cu fosforul, potasiul, sodiul, aluminiul, antimoniul. Apa o descompune prin hidroliză în dioxid de sulf, acid bromhidric şi un depozit de sulf:

$$2S_2Br_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HBr + 3S$$

F. Fehér, J. Kraemer şi G. Rempe (1955) au preparat bromsulfani analog clorsulfanilor:

$$2S_2Br_2 + H_2S = 2HBr + S_5Br_2$$

$$2S_2Br_2 + H_2S_2 = 2HBr + S_6Br_2$$

Sistemul sulf-iod. Datele existente asupra unei ioduri S_2I_2, SI_2, SI_6 etc. au fost contrazise de măsurători de densitate, de variaţia punctelor de topire, de date crioscopice şi ebulioscopice (Erick şi Schneider — 1948).

COMBINAŢIILE SULFULUI CU OXIGENUL

Se cunoaşte un număr mare de compuşi ai sulfului cu oxigenul (oxizi şi acizi). Numărul acesta creşte şi mai mult ţinînd seama de faptul că sulful are posibilitatea să înlocuiască oxigenul dintr-o moleculă, cu formarea

unor tiocompuşi asemănători cu oxicompuşii respectivi. Sulful mai are tendinţa de a se lega sub formă de lanţuri, ceea ce îi permite să formeze noi clase de compuşi. Compuşii fundamentali ai sulfului cu oxigenul (v. tabelul 71) conţin în molecula lor cel mult doi atomi de sulf care joacă

Tabelul 71. **Compuşii fundamentali ai sulfului cu oxigenul**

Gradul de oxidare al S	Oxizii	Acizii	Sărurile
+2	SO monoxid de sulf	(H_2SO_2) acid dioxosulfuric (II), acid sulfoxilic sau hipomonosulfuros	$NaHSO_2$ sulfoxilaţi sau hipomonosulfiţi
+3	S_2O_3 sesquioxid de sulf	($H_2S_2O_4$) acid tetraoxodisulfuric (III), hidrosulfuros sau hiposulfuros	$Na_2S_2O_4$ hiposulfiţi hipodisulfiţi ditioniţi
+4	SO_2 dioxid de sulf, anhidridă sulfuroasă	(H_2SO_3) acid trioxosulfuric (IV); acid sulfuros	Na_2SO_3 sulfiţi $NaHSO_3$ hidrogenosulfiţi, bisulfiţi, sulfiţi acizi $Na_2S_2O_5$ disulfiţi, pirosulfiţi, metabisulfiţi
+5		($H_2S_2O_6$) acid hexaoxodisulfuric (IV), hipodisulfuric, ditionic	$Na_2S_2O_6$ hipodisulfaţi, ditionaţi
+6	SO_3 trioxid de sulf, anhidridă sulfurică	H_2SO_4 acid sulfuric	Na_2SO_4 sulfaţi
		$H_2S_2O_7$ acid heptaoxodisulfuric (IV) piro sau disulfuric	$NaHSO_4$ hidrogenosulfaţi (bisulfaţi sau sulfaţi acizi) $Na_2S_2O_7$ piro sau disulfaţi
+7	S_2O_7 hemiheptoxid de sulf	$H_2S_2O_8$ acid peroxidisulfuric (acidul lui Marshall)	$Na_2S_2O_8$ peroxodisulfaţi
+8	SO_4 tetraoxid de sulf	H_2SO_5acid peroxomonosulfuric (acidul lui Caro)	peroxomonosulfaţi

adesea acelaşi rol (excepţie $H_2S_2O_6$), deci posedă acelaşi grad de oxidare. În tiocompuşi şi în compuşii polisulfuraţi (tabelul 72) sulful posedă grade de oxidare diferite, astfel încît gradul de oxidare global este adesea un număr fracţionar. Aceştia pot fi puşi în corelaţie cu compuşii fundamentali.

Tabelul 72. **Compuşi derivaţi ai sulfului cu oxigenul**

Compuşi fundamentali	Compuşi derivaţi	
H_2SO_3	acid dioxotiosulfuric (IV)	
acid sulfuros	(acid tiosulfuros) $H_2S_2O_2$	
H_2SO_4	acid tiosulfuric	tiosulfaţi
acid sulfuric	$H_2S_2O_3$	$Na_2S_2O_3$
	acizii sulfani monosulfonici	$H_2S_nO_3$ ($n = 6$)
	acid hexaoxotiodisulfuric (VI)	
$H_2S_2O_7$	tiodisulfuric	tritionaţi
acid disulfuric	tritionic ($H_2S_3O_6$)	$Na_2S_3O_6$
	Seria tionică :	
	acid tetrationic	tetrationaţi
	($H_2S_4O_6$)	$Na_2S_4O_6$
	acid pentationic	pentationaţi
	($H_2S_5O_6$)	$Na_2S_5O_6$
	acid hexationic	hexationaţi
	($H_2S_6O_6$)	$Na_2S_6O_6$
	acizi tionici superiori	
	$H_2S_nO_6$ ($n = 7, 8, 10, 12$)	

Dintre oxizii citaţi, numai dioxidul şi trioxidul de sulf sînt anhidride indiscutabile. Pare a se putea afirma acelaşi lucru despre heptaoxidul de disulf S_2O_7 însă este foarte instabil şi în apă nu formează cantitativ acid peroxodisulfuric $H_2S_2O_8$. Dintre toţi acizii indicaţi numai acidul sulfuric H_2SO_4, pirosulfuric $H_2S_2O_7$, peroxodisulfuric $H_2S_2O_8$ şi monoperoxosulfuric H_2SO_5 sînt cunoscuţi în stare liberă. Cei mai importanţi oxizi şi acizi sînt cei în care sulful să găseşte în stare de valenţă patru şi şase. De la aceştia se prepară toţi ceilalţi compuşi. Cele mai stabile sînt combinaţiile oxigenate ale sulfului hexavalent. Compuşii care nu există decît în soluţie sînt daţi în paranteze.

Monoxidul de disulf S_2O. Se prepară prin combustia sulfului în oxigen sub o presiune de 5—7 mm Hg cînd se formează monoxidul de disulf. Răcind produsul combustiei la $-70°C$ şi evaporînd la $-30°C$ în curent de hidrogen uscat se obţine SO_2 şi ca reziduu S_2O (A. R. Vasudeva Murthy — 1952):

$$3S_2O_2 = 2S_2O + 2SO_2$$

Se mai poate obţine evaporînd o soluţie de tetraclorură de carbon în care s-a captat produsul combustiei la $-16°C$.

La temperatură joasă este un compus solid, galben oranj, care se descompune la 25°C după reacția :

$$2S_2O = 3S + SO_2$$

Reacționează de asemenea cu o soluție de hidroxid de sodiu și cu acidul iodhidric :

$$S_2O + 4NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + 2H_2O$$

$$S_2O + 6HI = 2H_2S + H_2O + 3I_2$$

Studiul structurii a fost efectuat de A. Potier (1953).

Monoxidul de sulf SO. Existența sa a fost prevăzută de N. Semenov ca fază intermediară în reacțiile de oxidare ale sulfurii și oxisulfurii de carbon. A fost preparat de E. Gruner în anul 1933 prin acțiunea metalelor (Ag, Mg, Na) asupra diclorurii de tionil :

$$SOCl_2 + 2Ag = 2AgCl + SO$$

Numai metalele cu căldura de formare a clorurilor mai mare decît a oxizilor, reacționează astfel (Ag, Na, Sb, Sn). Aceeași reacție are loc cu dibromura de tionil și sodiul, staniul, magneziul și aluminiul. Rezultă și prin disocierea diclorurii de tionil. Se formează prin combustia sulfului la presiune de ordinul a 10 mm Hg și răcind cu aer lichid spre a nu se descompune. Un amestec de hidrogen sulfurat și oxigen în proporție de 2/3 încălzit la 270°C și 100 mm Hg formează exclusiv monoxid de sulf și apă :

$$H_2S + O_2 = H_2O + SO \qquad \Delta H = 44{,}2 \text{ kcal}$$

Formarea sa se pune în evidență prin spectrul de absorbție (N. N. Semenov — 1945). Se formează prin descompunere fotochimică ($\lambda = 2000$ Å) sau prin descărcări electrice alternative într-un tub capilar de cuarț cu dioxid de sulf între 1 și 15 mm Hg sau prin descărcări electrice (5000 V și 300 mA) asupra unui amestec de vapori de sulf și dioxid de sulf (P. W. Schenk — 1937).

Proprietăți fizice. Monoxidul de sulf este destul de stabil sub 227°C și foarte instabil peste 727°C. Monoxidul de sulf este în echilibru cu produșii săi de descompunere (sulf, oxigen, dioxid de sulf). Există indici că este polimerizat $(SO)_2$. Pentru acest dimer s-au propus două structuri :

$S=S\langle^{O}_{O}$ (A. V. Jones — 1950) și $O=S=S=O$ (P. W. Schenk — 1952).

Proprietăți chimice. Monoxidul de sulf trebuie păstrat în vase de cuarț la presiune redusă sau diluat cu un gaz inactiv. E. Kondratieva și V. Kondratiev (1922) admit descompunerea :

$$2S_2O_2 = 2SO_2 + S_2$$

care este totală la 180°C într-un minut. Aceasta pledează şi pentru formula oxidului. Cu oxigenul reacţionează greu şi numai la cald. Apa îl descompune parţial după reacţia :

$$3SO + 3H_2O = 2H_2SO_3 + H_2S$$

Cu o soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu rezultă sulfit, sulfură şi ditionit :

$$4SO + 6KOH = K_2S + K_2SO_3 + K_2S_2O_4 + 3H_2O$$

Metalele (Fe, Cu, Hg) sînt transformate în sulfuri, halogenurile în compuşi tionilici. Acţionează dehidrogenant asupra compuşilor organici. Reacţionează cu clorul şi bromul formînd diclorura sau dibromura de tionil :

$$SO + Cl_2 \rightleftarrows SOCl_2 ; \quad SO + Br_2 \rightleftarrows SOBr_2$$

Reacţionează cu trioxidul de diazot şi pe baza acestei reacţii s-a explicat pierderea de azot la fabricarea acidului sulfuric prin metoda camerelor de plumb (C. J. W i l k i n s şi F. G. S o p e r — 1939). Prezenţa monoxidului de sulf în camere nu s-a putut pune în evidenţă.

Acidul sulfoxilic H_2SO_2. Acidul sulfoxilic nu este cunoscut. A fost obţinut sub forma sării de cobalt de R. S c h o l d e r şi G. D e n k (1935). Dacă se trece un curent de dioxid de carbon prin soluţia amoniacală de ditionit de sodiu şi acetat de cobalt (II) are loc reacţia :

$$CoS_2O_4 + 2NH_4OH = CoSO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O$$

Sulfoxilatul de sodiu se descompune în aceste condiţii (J. V o g e l şi J. R. P a r t i n g t o n — 1925) :

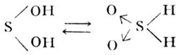
$$2Na_2SO_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

Sulfoxilatul de zinc se obţine prin acţiunea zincului asupra clorurii de sulfuril în soluţie eterică :

$$SO_2Cl_2 + 2Zn = ZnSO_2 + ZnCl_2$$

Tratînd sarea de zinc cu clorură de benzil se formează sulfoxilatul de benzil.

Datorită tendinţei puternice a sulfului de a avea numărul de coordinaţie patru, se presupune că acidul sulfoxilic există în două forme, între care probabil există un echilibru :



Prima formă explică acţiunea reducătoare a sulfoxilaţilor iar a doua are la bază şi formarea sulfoxilaţilor organici, sulfonele, prin oxidarea sulfurilor alchilice şi lipsa acţiunii reducătoare a acestora.

Dismutarea ditioniţilor în acid sulfuros şi sulfoxilic are loc cînd ei se stabilizează într-un proces de condensare cu aldehide :

$$Na-SO_2-SO_2-Na \rightleftarrows Na-O-S-O-SO_2Na$$

$$Na-O-S-O-SO_2-Na + H_2O + 2HCHO = H_2C\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases} + H_2C\begin{cases}OH\\OSO_2Na\end{cases}$$

Amestecul celor două săruri se numește rongalită și se folosește pentru obținerea unor leucoderivați în vopsitorie și pentru a forma „rezerve'' în imprimerie. Este mai stabil decît ditionitul de sodiu care se folosește ca reducător.

Trioxidul de disulf. Trioxidul de disulf a fost studiat de R. Weber în anul 1875 și de I. Vogel și J. R. Partington în anul 1925. Se prepară amestecînd pulbere de sulf cu dioxid de sulf lichid. Se decantează lichidul albastru de dioxid de sulf prin încălzire în vid la 30–40°C.

Substanța obținută are aspectul unei mase cristaline albastră-verde, higroscopică de compoziție S_2O_3 (R. Appel și M. Goehring–1951). Este instabil la temperatura ordinară. Se descompune în două feluri (A. R. Vasudeva Murthy — 1951):

$$S_2O_3 = S + SO_3; \quad S_2O_3 = SO_2 + SO$$

Ar trebui să fie anhidrida acidului ditionos, întrucît starea de oxidare a sulfului este aceeași în cele două molecule.

Se pare că structura sa este : O = S = O. S-a emis ipoteza că ar fi



o dispersie a sulfului în dioxid de sulf, culoarea depinzînd de gradul de dispersie.

Trioxidul de disulf reacționează cu moleculele donoare de electroni, ca de exemplu piridina, pentru a forma $C_6H_5NSO_3$ și sulf. Acest sulf reacționează cu amoniacul și formează tetraazotura de sulf N_4S_4 și heptasulfimidă S_7NH. Apa descompune trioxidul de disulf. Dizolvat în acid sulfuric oleum îi conferă o culoare albastră asemănătoare ultramarinului care tinde spre brun cînd crește proporția de sulf. Acești produși se folosesc în tehnica materiilor colorante.

Acidul ditionos. Din reacția între zinc și sulfitul acid de sodiu, P. Schützenberger (1869) a separat o sare de sodiu cristalină, căreia i-a atribuit formula greșită $NaHSO_2$ derivată de la acidul ipotetic H_2SO_2 numit de el hidrosulfuros. Abia A. Bernthsen (1881–1882) a atribuit sării respective formula corectă $Na_2S_2O_4$ și a introdus denumirea de hiposulfit. Aceste combinații se mai numesc încă hidrosulfiți și hiposulfiți. Mai rațional se numesc ditioniți, deoarece fiecare atom de sulf este într-o treaptă de oxidare inferioară fiecărui atom de sulf din ditionați $M_2'S_2O_6$. Este de fapt aceeași diferență care distinge sulfiții de sulfați, azotiții de azotați, fosfiții de fosfați etc.

Preparare. Acidul ditionos $H_2S_2O_4$ nu a putut fi obținut nici prin tratarea sărurilor cu acizi, nici prin electroliza acidului sulfuros din cauza

instabilităţii. Ditioniţii se pot obţine prin reducerea sulfiţilor după reacţia generală :

$$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

Reducerea se poate face cu zinc, sodiu sau pe cale electrolitică. Ditionitul de sodiu este un produs industrial, dată fiind stabilitatea sa şi puterea reducătoare. Metoda H. M o i s s a n constă în reacţia dioxidului de sulf cu hidrură de sodiu sau hidruri de Cs, Rb, Li, Ca, Sr în prezenţa urmelor de apă :

$$2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$$

Metoda lui A. B e r n t h s e n şi M. B a l z e n (1900) se bazează pe reacţia la rece a pulberei de zinc (sau Mn, Fe—M. Causse — 1886) cu sulfit acid de sodiu la care se adaugă dioxid de sulf la pH 4—5 :

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$$

Prin tratarea soluţiei cu lapte de var precipită Zn $(OH)_2$ care se filtrează :

$$ZnSO_3 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + CaSO_3$$

Din soluţia saturată de clorură de sodiu precipită $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$.
Zincul reacţionează cu sulfitul acid de sodiu la 10°C în atmosferă de dioxid de carbon. Se poate lua un amestec de sulfit de sod iu şi de zinc (T. M u - r o o k a şi H. H a g i s a w a — 1937) :

$$Na_2SO_3 + ZnSO_3 + 2H_2CO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + 2ZnCO_3 + 2H_2O$$

Amalgamul de sodiu reacţionează cu sulfitul acid de sodiu conform reacţiei (S. Z. A v e d i k i a n — 1951) :

$$2Na(amalgamat) + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + 2NaOH$$

Ditioniţii se mai formează în reacţia dintre sulfoxilaţii aldehidei formice şi sulfiţii acizi concentraţi în clorură de sodiu sau hidroxid :

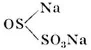
$$HOCH_2SO_2^- + 2SO_3H^- = S_2O_4^{2-} + HOCH_2SO_3^- + H_2O$$

Ditionitul de sodiu se poate prepara pe cale electrochimică (F r a n k— 1861). Ditionitul trebuie deshidratat prin încălzire la circa 52°C în vid întrucît sarea anhidră este mai stabilă (G. B r e a r l e y, J. S t a r k i e — 1948). Ditionitul de zinc şi magneziu se obţine barbotînd un curent de dioxid de sulf în alcool absolut ce conţine pulbere din metalul respectiv (W a b l — 1899) :

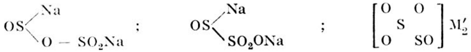
$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

Prin dublu schimb dintr-o soluţie apoasă de ditionit de sodiu şi săruri de stronţiu, bariu şi plumb se obţin ditioniţii respectivi. Ditioniţii de cobalt, zinc, cadmiu, mangan şi fier se obţin numai la adaus de piridină ($ZnS_2O_4 \cdot C_5H_5N$, $FeS_2O_4 \cdot 2C_5H_5N$ etc.).

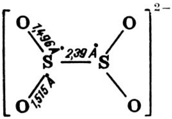
Proprietăți fizice și chimice. Structura ditioniților a fost amplu cercetată. Din motive preparative s-au formulat ca un sulfit al unui hidrat al monoxidului de sulf :



Prin cristalizare fracționată nu s-au putut separa componenții $HNaSO_3$. $HNaSO_2 . H_2O$ din care s-a considerat formată sarea $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$. Avînd în vedere descompunerea ditioniților și alte proprietăți chimice s-au propus formulele (L. Marmier — 1912, O. von Deines și G. Elstner —1930) :



Ultima formulă este susținută de tetracoordinația sulfului. Spctrul Raman (A. Simon și H. Kuchler —1949) precum și studiile de raze X (J. D. Dunitz —1956) au impus structura :



Proprietățile magnetice contrazic existența unei molecule simple, întrucît ditioniții sînt diamagnetici. Ultima formulă se demonstrează și chimic. Prin acțiunea clorurii de benzil sau a aldehidei formice asupra ditionitului de sodiu se formează un amestec de sulfonat și sulfoxilat :

$$Na_2S_2O_4 + 3C_6H_5 - CH_2Cl + 2NaOH = C_6H_5CH_2 - SO_3Na + SO_2(C_6H_5CH_2)_2 + 3NaCl + H_2O$$

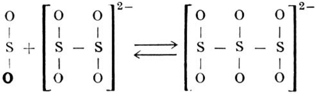
Pentru aceeași formulă pledează și reacția de preparare din sulfit prin reducere cu zinc.

Cel mai stabil ditionit este cel de zinc și cel mai greu solubil este cel de calciu. Soluția de ditionit încălzită la 109°C se descompune aproape exploziv :

$$2Na_2S_2O_4 = SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad \Delta H = 10{,}3 \text{ kcal}$$

Soluțiile de ditioniți prin acidulare devin roșii, mai ales în prezență de dioxid de sulf. Colorarea soluției a fost explicată prin formarea acidului ditionos sau sulfoxilic care evoluează ulterior. S-a explicat colorația și prin adiția unui ion de hidrogen la ionul $S_2O_4^{2-}$ (H. B. van de Heijde

—1953). După ce s-a cunoscut exact structura ditioniţilor s-a admis că coloraţia se datoreşte unei adiţii a dioxidului de sulf :



Soluţiile acide sînt foarte instabile, descompunîndu-se după reacţia :

$$2S_2O_4^{2-} + 4H^+ = S + 3SO_2 + 2H_2O$$

Sarea de sodiu reacţionează cu apa astfel :

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O = S_2O_3^{2-} + 2SO_3H^-$$

La *p*H 8 tiosulfatul de sodiu reacţionează cu ditionitul mai ales la temperaturi mai înalte :

$$S_2O_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2H_2O = SH^- + 3SO_3H^-$$

$$2SH^- + 4SO_3H^- = 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$

În aer umed, ditionitul de sodiu trece în sulfit acid şi sulfat acid :

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4$$

În prezenţa oxigenului, soluţiile de ditionit trec în pirosulfit :

$$2Na_2S_2O_4 + O_2 = 2Na_2S_2O_5$$

În absenţa oxigenului, la cald, trec în tiosulfat şi pirosulfit :

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

Soluţiile alcaline sînt mai stabile. Ditioniţii sînt reducători puternici. Oxigenul oxidează ditioniţii la sulfaţi şi acid sulfuros. Permanganatul de potasiu, dioxidul de mangan şi oxidul de nichel transformă ditioniţii în ditionaţi. Halogenii şi hexacianoferatul (III) de potasiu sînt reduşi. Ditionitul de sodiu reduce sărurile de argint, aur, mercur, cupru, bismut şi antimoniu la metal. Un exces de reactiv poate sulfura primele trei metale. Sărurile de nichel, cobalt, plumb sînt transformate în sulfuri. Azotitul de sodiu este redus la oxid de azot şi azot, la amoniac sau hidroxilamină.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Ditioniţii se recunosc prin formarea sării de cupru, prin coloraţia verde sau albastră cu nitroprusiatul de sodiu, prin culoarea roşie cu galben-naftol şi fluorescenţa resazurinei (H. E i c h l e r —1934). Determinarea cantitativă se bazează pe reducerea clorurii de argint amoniacale la metal sau reducerea hexacianoferatului (III) de potasiu în mediu amoniacal şi în prezenţă de o sare de fier (II) ca indicator :

$$S_2O_4^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O = 2SO_3^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+$$

Metoda Wollak permite determinarea în prezența ditionitului, sulfitului și tiosulfatului (T. M u r o o k a —1943).

Î n t r e b u i n ț ă r i. Ditionitul de sodiu se utilizează la decolorarea țesăturilor sub numele de Blankit și Burmol. Indigoul insolubil (indantrenul, flavantrenul etc.), care nu se poate fixa pe fibră este redus la alb de indigo care se fixează pe fibră. Acesta se oxidează apoi cu aer și se reface indigoul. Ditioniții sînt folosiți la albirea pastei de hîrtie (D. A. N e k r a s o v, S. B. V i l e n t s — 1947). Ditionitul de sodiu se întrebuințează în analiza gazelor la absorția oxigenului.

Dioxidul de sulf SO_2. Albirea lenjeriei cu fumul produs de combustia sulfului se cunoștea în Egipt cu 2000 ani î.e.n. H o m e r l-a recomandat ca dezinfectant. Una din calitățile agresive ale focului grecesc era de a degaja vapori sufocanți conținînd produși de combustie ai sulfului. A. L i b a v i u s l-a descris primul, J. P r i e s t l e y l-a cules pe mercur, iar A. L. L a v o i s i e r (1775) i-a determinat compoziția.

Stare naturală. În regiunile vulcanice se găsește în cantitate mai mare. De asemenea, în regiunea orașelor industriale rezultă din diferite procese, în special de ardere a cărbunilor care conțin sulf.

Preparare. Pentru scopuri de laborator (fig. 144) se poate obține reducînd acidul sulfuric la rece cu mercur, argint, cupru, sulf sau carbon:

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Reacțiile de descompunere a tiosulfaților, tionaților, oxidarea sulfurilor metalice și reducerea anhidridei sulfurice furnizează dioxid de sulf. O metodă

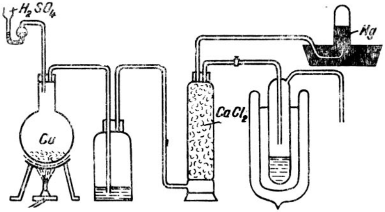


Fig. 144

comodă pentru prepararea dioxidului de sulf în laborator constă în a turna picătură cu picătură, acid sulfuric concentrat într-o soluție concentrată de sulfit acid de sodiu (40—50%):

$$2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$$

Gazul care se degajă este purificat prin spălare cu apă și apoi uscat.

Unul din procedeele industriale de obţinere a dioxidului de sulf constă în arderea sulfului în cuptoare fixe sau rotative cu o cameră sau două (una de topire şi sublimare şi alta de oxidare). Prima se încălzeşte cu căldura dezvoltată în a doua. Se poate lucra în vid sau sub presiune etc. (A. Lippman —1950):

$$S + O_2 = SO_2 \qquad \Delta H = -70 \text{ kcal}$$

O altă sursă importantă o constituie sulfurile diferitelor metale ca pirita, FeS_2, pirotina FeS, blenda ZnS sau galena PbS. În cazul blendei este nevoie de o temperatură de 1000—1100°C, întrucît la temperaturi mai joase se formează sulfat de zinc:

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

$$ZnSO_4 \xrightarrow{1000^\circ C} ZnO + SO_2 + 1/2\, O_2$$

Prăjirea piritei are loc complet la 650°C. Practic, încălzirea se face la 350 — 400°C, deoarece reacţia o dată pornită se continuă de la sine cu degajare mare de căldură care este suficientă pentru a compensa pierderile de căldură:

$$4\,FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

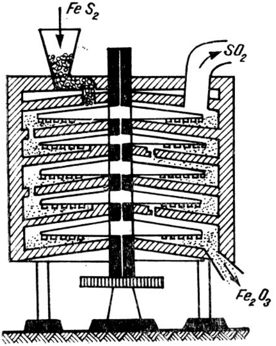


Fig. 145

Cel mai bun procedeu de ardere a piritei este procedeul în strat fluidizat. Printr-un strat de pirită fin pulverizată se suflă un curent de aer care menţine pulberea în suspensie, într-o stare asemănătoare unui lichid. Iniţial se formează sulfat de fier (II), apoi de fier (III), care se descompune astfel:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 3SO_3 + Fe_2O_3$$

$$3SO_3 \rightleftarrows 3SO_2 + 3/2\, O_2$$

Prăjirea piritelor se face în sobe rotative acţionate manual sau mecanic, acestea din urmă fiind din ce în ce mai întrebuinţate. Soba J. B. Herreshoff (1889) (fig. 145) se compune dintr-o cameră cilindrică verticală, căptuşită cu cărămizi refractare şi împărţită în mai multe compartimente pe etaje. Pirita pulverizată este introdusă pe la partea superioară şi ajunge în mod mecanic de pe o poliţă pe alta. În sens contrar circulă un curent de aer sau oxigen şi gazele rezultate. Mişcarea arborelui este astfel reglată încît atunci cînd pirita ajunge în ultimul compartiment să fie complet desulfurată. Arborele este gol la

interior și răcit cu aer ca să nu sufere deformări în timpul procesului. Gazele se degajă pe la partea superioară a sobei.

Cînd tot oxigenul din aer (21 % vol.) ar fi consumat în sobe, gazele care ies ar trebui să conțină 21 % SO_2. Practic se utilizează o cantitate mai mică din oxigenul din aer, obținîndu-se un amestec gazos de 7—10 % SO_2.

Procedeul prăjirii piritelor este important deoarece se obține dioxid de sulf utilizat la fabricarea acidului sulfuric, iar pe de altă parte se obțin oxizi metalici utilizați în metalurgie. Aceștia se reduc mai ușor decît sulfurile.

Pentru îmbogățirea minereurilor se utilizează procedeul flotației. Minereul în pulbere, îmbogățit, este injectat în cuptoare ca o suspensie gazoasă în aer. Cuptoarele moderne pot prăji un amestec de pirite și sulfat de fier la 900—1000°C obținîndu-se un amestec de gaze cu 16 % SO_2 (W. H. Coates, A. E. Callow —1955).

Altă sursă de dioxid de sulf este combustia hidrogenului sulfurat de la rafinăriile de petrol sau de la cuptoarele de cocs.

Anhidrida sulfuroasă se mai obține din ghips și anhidrit. Pentru aceasta se amestecă sulfat de calciu cu sulfat de sodiu în raport 2 :1 și 0,36 părți de bauxită. Încălzind apoi 2—4 ore la 900°C se obține un randament de transformare a sulfului în dioxid de sulf de 85 % (R. Osmane, D. S. Datar, S. H. Zaheer —1955).

Se poate amesteca sulfatul de calciu, anhidritul sau ghipsul calcinat cu un material argilos sau silicios și cărbune în proporție de 1 : 0,5 : 1. După pulverizare la dimensiuni mai mici decît 150μ și granulare se încălzește la 1000—1300°C. Răcirea se face prin injectare de apă (R. G. Franklin și G. H. Pace —1954) :

$$2CaSO_4 + C = 2CaO + 2SO_2 + CO_2 \qquad \Delta H = 130 \text{ kcal}$$

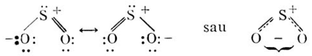
Dioxidul de sulf este prins în apă sau apă sub presiune (F. W. Schröder — G. Grillo D. R. P. 1925) din care se poate extrage încălzind ușor la presiune redusă.

Vaporii de apă sînt opriți de acidul sulfuric, iar dioxidul de sulf este lichefiat prin comprimare. Se utilizează și alți absorbanți : amoniac, dimetilanilină etc.

Proprietăți fizice. Dioxidul de sulf este un gaz incolor în condiții obișnuite. Un litru de gaz cîntărește 2,926547 g. Temperatura sa critică este 157,2°C, presiunea critică 77,7 atm și densitatea critică 0,52. Poate fi lichefiat prin comprimare la 4—6 atm. Lichidul are punctul de fierbere — 10,02°C, iar punctul de solidificare — 75,46°C.

Molecula de dioxid de sulf este diamagnetică. Constanta dielectrică la 32°C este 13,3. Aceasta arată că soluțiile de electroliți (cloruri, ioduri) în dioxid de sulf sînt mai puțin ionizate decît în apă și conduc deci rău curentul electric. Conductibilitatea electrică a dioxidului de sulf lichid la 0°C este $5 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Densitatea de vapori arată că moleculele de dioxid de sulf nu sînt asociate.

Spectrul Raman conţine trei frecvenţe fundamentale, ceea ce arată că molecula nu posedă o structură liniară. Dioxidul de sulf solid cristalizează în sistemul ortorombic, distanţa S-O este 1,43 Å şi unghiul $\alpha = 119{,}5°$. Formează o reţea moleculară. Distanţa interatomică pentru o legătură simplă S-O este 1,70 Å, iar pentru cea dublă S = O este 1,54 Å. Valoarea experimentală mai mică reflectă o conjugare între două structuri limită echivalente, unde toţi atomii respectă regula octetului. Molecula se poate formula în acord cu concepţiile mezomeriei :



Ea este susţinută de datele razelor X, difracţie de electroni, de spectrele de absorţie şi Raman. Momentul de dipol este $1{,}60 \cdot 10^{-18}$ u.C.G.S.e.s. Dioxidul de sulf este foarte solubil în apă. Un volum de apă dizolvă 39,37 volume de SO_2 la 20°C. Prin răcirea soluţiei concentrate se separă un hidrat $SO_2 \cdot 7H_2O$ sub formă de cristale incolore. Este foarte solubil în lichide organice. Astfel, un volum de acid acetic dizolvă 318 volume, unul de camfor 308 volume de dioxid de sulf. Se mai dizolvă uşor în benzen, nitrobenzen, toluen, alcool.

Dioxidul de sulf lichid este un bun dizolvant pentru o serie de substanţe. Dizolvă iodurile, bromurile, clorurile, tiocianaţii şi acetaţii unor metale. Halogenurile sînt cu atît mai solubile cu cît halogenul este mai greu. Este miscibil în orice proporţie cu monoclorura de sulf. Hidrocarburile ciclice şi nesaturate sînt solubile pe cînd cele alifatice nu sînt solubile, ceea ce a permis elaborarea unui procedeu de rafinare a petrolului (L. Edeleanu).

În dioxidul de sulf lichid se pot executa multe reacţii (G. Jander — 1905). Mecanismul acestora este analog reacţiilor în soluţie apoasă şi reprezintă o generalizare a noţiunilor de acid şi bază. Dizolvantul este ionizat după echilibrul :

$$2SO_2 \rightleftarrows SO_3^{2-} + SO^{2+}$$

ceea ce explică şi conductibilitatea sa electrică. Acest echilibru este ilustrat de reacţia sa acido-bazică :

$$K_2(SO_3)^{2-} + (SO^{2+})Cl_2 \rightleftarrows 2KCl + 2SO_2$$

Dioxidul de sulf lichid este un conductor slab, pe cînd soluţia unor halogenuri în dioxid de sulf prezintă o conductibilitate deosebită. În dioxid de sulf lichid au loc procese de solvoliză, asemănătoare hidrolizei :

$$2KBr + 2SO_2 = K_2SO_3 + SOBr_2$$

$$ZrI_4 + 3SO_2 = Zr(SO_3)_2 + 2I_2 + S$$

Proprietăţi chimice. Dioxidul de sulf anhidru nu înroşeşte hîrtia de turnesol. Se descompune greu numai peste 2000°C :

$$3SO_2 \rightleftarrows 2SO_3 + S$$

Această disociere este endotermă și potrivit principiului deplasării echilibrului este cu atît mai puternică cu cît temperatura este mai înaltă. Este redus de hidrogen la peste 500°C și la 280°C în prezența catalizatorilor (sulfuri). De asemenea este redus de hidrogenul sulfurat :

$$SO_2 + 2H_2 = 2H_2O + S$$

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

Dioxidul de sulf este un reducător energic mai ales în prezența apei, deoarece reacțiile între ioni sînt întotdeauna mai rapide decît cele între corpuri neionizate. În absența umidității se combină cu oxigenul. Reacția este reversibilă. La temperatura obișnuită, viteza de reacție este mică și de aceea un catalizator este indispensabil chiar la 450°C :

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows SO_3 \qquad \Delta H = -22 \text{ kcal}$$

Combinarea dioxidului de sulf cu carbonul spre a forma disulfură de carbon și oxisulfură de carbon este maximă la 850°C. Oxidul de carbon reduce dioxidul de sulf la sulf între 1000 și 1200°C și mai ușor la 800°C, în prezența catalizatorilor (FeS), reacție în care dioxidul de sulf reacționează ca oxidant :

$$2SO_2 + 4CO \rightleftarrows S_2 + 4CO_2$$

În soluție clorhidrică, dioxidul de sulf oxidează sărurile cuprului (I) la săruri de cupru (II) :

$$2Cu_2Cl_2 + 4HCl + SO_2 = 4CuCl_2 + 2H_2O + S$$

Anumiți oxizi superiori sînt transformați în sulfați, proces în care metalul este redus și dioxidul de sulf este oxidat la trioxid de sulf. Dioxidul de plumb este transformat în sulfat. În cazul peroxidului de bariu trebuie ușor încălzit pentru a amorsa reacția care decurge cu incandescență :

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4; \qquad BaO_2 + SO_2 = BaSO_4$$

Dioxidul de sulf reacționează direct cu clorul în prezena camforului drept catalizator formîndu-se diclorura de sulfuril SO_2Cl_2 (H. V. Regnault — 1838). Dioxidul de sulf reacționează cu pentaclorura de fosfor pentru a se forma diclorura de tionil :

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

Produșii reacției se pot separa prin distilare. Dioxidul de sulf atacă foarte greu metalele și aliajele : fier, fontă, oțel, cupru, aluminiu, plumb, bronz. Metalele alcaline și zincul sînt ușor atacate. Cu sulfura de calciu, sub 1000°C are loc reacția :

$$CaS + 2SO_2 = CaSO_4 + 2S$$

iar peste această temperatură reacția devine :

$$2CaS + SO_2 = 2CaO + 3S$$

Trecînd un curent de dioxid de sulf printr-o soluție concentrată de acid azotic se degajă dioxid de azot. Dacă dioxidul de sulf este în exces se formează monoxid de azot conform reacțiilor:

$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

Sub presiune mare (500—1000 atm), dioxidul de sulf reduce oxidul de azot:

$$2NO + 2SO_2 = 2SO_3 + N_2$$

Acidul sulfuric sub 35 % favorizează reacția cu cît este mai diluat. Reacția are importanță în camerele de plumb. În prezența acidului azotic se formează sulfat acid de nitrozil SO_4HNO. Peroxizii, cromații, dicromații și permanganații reacționează energic cu dioxidul de sulf. Cu iodul reacționează astfel (S. Witekowa și T. Witek — 1955):

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

$$2HI + 2SO_2 \rightleftarrows 2HI . SO_2$$

Cu diferite fluoruri, dioxidul de sulf formează fluorosulfinați:

$$MF + SO_2 = M(SO_2F)$$

Dioxidul de sulf formează o serie de compuși de adiție: $SO_2.6H_2O$, $AlCl_3.SO_2$, $2AlCl_3.SO_2$, $KI.4SO_2$, $KI.14SO_2$, $SbF_5.SO_2$. Compuși de adiție se formează și cu substanțe organice: $SO_2.CH_3OH$, $SO_2.2CH_3OH$, $SO_2.(CH_3)_2O$, $C_6H_6\cdot(1-3)\ SO_3$. Cu compuși nesaturați dioxidul de sulf formează rășini polisulfonice de la care se obțin rășini termoplastice. A fost studiată reacția cu butilena (W. W. Crouch și J. E Wicklatz — 1955) și cu stirenul (W. G. Barb — 1952).

Proprietăți fiziologice. Se poate recunoaște după miros de la 35 p.p.m. Începînd de la 20 p.p.m produce tuse și irită ochii. Este un iritant al mucoaselor și al aparatului respirator. Vegetalele sînt mai sensibile decît omul și animalele. Întrerupe procesele de fermentare a sucurilor de fructe și al pulpelor de fructe la prepararea marmeladei. Dioxidul de sulf la diluție mare este un erbicid; de aceea se recomandă coșuri înalte la fabricile în care apare. Pe frunzele umede, dioxidul de sulf se dizolvă. Acidul sulfuros se oxidează la acid sulfuric care este agentul vătămător. Aceasta are loc mai ales iarna, de aceea suferă în primul rînd coniferele care își păstrează frunzele și iarna. Coniferul tisa (*Taxud baccata*) nu se mai găsește decît departe de căile ferate.

Recunoaștere și determinare. Dioxidul de sulf poate fi recunoscut prin colorarea în albastru a unei hîrtii amidonate îmbibată cu iodat de potasiu. Azotatul de argint formează cu acidul sulfuros un precipitat alb, solubil în exces de sulfit alcalin și care la fierbere separă argint

metalic. Se poate determina cantitativ cu permanganat de potasiu sau tratînd o soluţie titrată de iod cu o soluţie de sulfit :

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2I$$

Se poate determina după o oxidare prealabilă cu apă oxigenată :

$$SO_2 + H_2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+$$

Colorimetric se poate determina cu parafucsină în prezenţă de aldehidă formică (sensibilitate 0,1 la 10 γ) (S. Atkin — 1952).

Întrebuinţări. Majoritatea dioxidului de sulf se utilizează la fabricarea acidului sulfuric şi în industria hîrtiei. Se foloseşte ca agent decolorant în industria zahărului şi a anumitor fibre. Dioxidul de sulf albeşte materiile organice animale şi vegetale ca : mătasea, lîna, penele, paiele etc. Violetele şi trandafirii se decolorează în dioxid de sulf gazos. Decolorează parafucsina dînd acidul N-sulfinic al acidului *p*-fucsinleucosulfonic :

$$[(H_2NC_6H_4)_2C^+ \; C_6H_4NH_2]\,Cl^- + 2SO_2 + H_2O = (H_2NC_6H_4)_2\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{C}}-C_6H_4N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown SO_2H \end{matrix} + HCl$$

Este folosit ca anticlor în industria textilă. Întrucît distruge insectele, animalele mici, bacteriile este folosit în industria alimentară la conservarea grînelor şi a vinului. Se utilizează ca dezinfectant pentru distrugerea microorganismelor (arzînd feştile sulfurate în butoaie) şi pentru deratizarea corăbiilor. Dioxidul de sulf lichid reprezintă un mediu de reacţie şi un mediu de extracţie. În dioxid de sulf lichid se realizează condensări Friedel-Crafts, izomerizări şi sulfonări. Cea mai importantă aplicaţie constă în procedeul L. Edeleanu pentru rafinarea petrolului. Serveşte la prepararea sulfiţilor neutri şi acizi, pirosulfiţilor, ditioniţilor, compuşilor tionilici, sulfonilici, sulfonaţilor şi sulfonelor organice. Se foloseşte de asemenea la prepararea disulfurii de carbon şi a tiofenului. Serveşte în aparatele de răcire. În industria zahărului limpezeşte zemurile de sfeclă.

Acidul sulfuros. Acidul sulfuros H_2SO_3 nu se găseşte în stare liberă. Se presupune că se formează la dizolvarea dioxidului de sulf în apă. Un volum de apă dizolvă 68,6 vol. SO_2 la 0°C. Din aceste soluţii se poate separa prin cristalizare un hidrat $SO_2 . 7H_2O$ sau dacă se admite existenţa acidului se poate scrie $H_2SO_3 . 6H_2O$. Soluţia apoasă are un caracter acid, dă săruri cu bazele, iar cu metalele dezvoltă hidrogen şi conduce curentul electric. Cu ajutorul spectrului de absorţie s-a constatat că numai cîteva procente de dioxid de sulf reacţionează cu apa cu formarea acidului sulfuros H_2SO_3, restul fiind dizolvat fizic. Fiind un acid dibazic, acidul sulfuros se disociază în două trepte cu constantele respective :

$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^- + H^+ \qquad K_1 = 1{,}74.10^{-2} \qquad (25°C)$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 1{,}1\;.\;10^{-7} \qquad (15°C)$$

Conductibilitatea şi aciditatea cresc cu presiunea dioxidului de sulf, ceea ce se explică prin faptul că echilibrul :

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

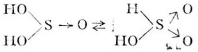
se deplasează spre dreapta. Creşterea numărului de molecule H_2SO_3 determină creşterea numărului de ioni, conform echilibrelor de mai sus. Acidul sulfuros este un acid slab. El nu poate fi titrat direct în prezenţă de fenolftaleină. Soluţiile apoase de acid sulfuros şi sulfiţii se descompun după reacţia :

$$3SO_3H^- = 2SO_4^{2-} + H^+ + S + H_2O$$

$$4H_2SO_3 = H_2S + 3H_2SO_4$$

Reacţia de descompunere este mai complexă. Tiosulfatul de sodiu accelerează reacţia şi o face autocatalitică.

Pentru acidul liber se iau în considerare două structuri : una în care sulful este tetravalent şi una în care este hexavalent :



Formarea acidului sulfuros din diclorură de tionil şi a esterului dietilic în reacţia dintre alcool şi diclorura de tionil pledează pentru prima formulare :

$$O = S\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = O = S\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2HCl$$

$$O = S\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HO - C_2H_5 \\ HO - C_2H_5 \end{matrix} = O = S\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2HCl$$

Prin acţiunea halogenurilor organice asupra sulfitului de argint se obţin sulfonaţi, ceea ce pledează pentru formula a doua :

$$M_2SO_3 + 2RCl = 2MCl + RSO_2 . OR$$

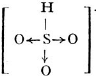
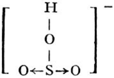
Prin oxidarea etilmercaptanului cu acid azotic se obţine acidul etilsulfonic : $C_2H_5SO_3H$. Analog se obţine esterul etilic din sulfit de sodiu şi iodură de etil :

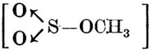
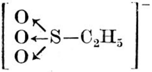
$$Na_2SO_3 + 2C_2H_5I = 2NaI + (C_2H_5)_2SO_3$$

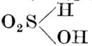
O singură grupă etil se scindează hidrolitic, deci o singură grupă este legată de oxigen.

Studiul cinetic al reacţiei care are loc între ioduri şi sulfit de sodiu în mediu alcoolic a dus la concluzia că în sulfit există ambele forme : cea disimetrică acţionează direct şi cea simetrică numai după transformare în forma sa tautomeră (H. Baggesgaard-Rasmussen, S. Werner — 1922). Spectrele de absorţie în ultraviolet confirmă aceste concluzii.

Pentru ionul sulfit acid s-a pus în evidență prin spectrul Raman prezența legăturii S-H, ceea ce pledează pentru formula (I) (A. S i m o n și K. W a l d m a n n — 1954):

(I)  (II) 

Studiul puterii rotatorii magnetice a ionilor  și  duce la concluzia valabilității formulei (II) (D. V o i g t și F. G a l l a i s —1954).

Ionul SO_3^{2-} are o structură piramidală. S-au obținut două feluri de esteri ai acidului sulfuros: sulfiți simetrici derivați de la diclorura de tionil $OS(OH)_2$ și esteri disimetrici derivați ai sulfiților care sînt sulfonați .

Proprietăți chimice. Soluțiile de acid sulfuros și de sulfiți sînt oxidate de oxigen la sulfați. Reacția este catalizată de multe substanțe. Prin oxidare anodică se formează ditionați. Acidul iodic este redus într-o reacție autocatalitică.

$$HIO_3 + 3H_2SO_3 = HI + 3H_2SO_4$$

$$5HI + HIO_3 = 3I_2 + 3H_2O:$$

$$3I_2 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 6HI + 3H_2SO_4$$

Reacția acidului azotos cu acidul sulfuros sau sărurile lui este suficient de complicată (F. R a s c h i g —1921, E. D i v e r s — 1900). Se obțin produși de substituție sulfonici ai acidului $N(OH)_3$, ai acidului $O_2N\text{-}N(OH)_2$ sau ai acidului $ON(OH)_2$.

Acidul sulfuros sau soluția de dioxid de sulf este un reducător puternic. Decolorează permanganatul de potasiu și dizolvă chiar dioxidul de mangan, reducîndu-l la sulfat de mangan:

$$MnO_2 + H_2SO_3 = MnSO_4 + H_2O$$

Dicromatul de potasiu este redus la sulfat de crom (III):

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_3 = K_2SO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

Acidul sulfuros este oxidat de apa oxigenată la acid sulfuric :

$$H_2O_2 + H_2SO_3 = H_2O + H_2SO_4$$

Reduce sărurile mercurului (II) la săruri ale mercurului (I) și cele ale aurului trivalent la săruri ale aurului monovalent sau la aur metalic :

$$2HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4 + Hg_2Cl_2$$

$$2AuCl_4^- + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 3SO_4^{2-} + 8Cl^- + 6H^+ + 2Au$$

În mediu slab acid sărurile fierului (III), cuprului (II) și staniului (IV) sînt reduse la trepte inferioare :

$$H_2SO_3 + 2Fe^{3+} + H_2O = 2Fe^{2+} + H_2SO_4 + 2H^+$$

Clorul, bromul și iodul oxidează acidul sulfuros reducîndu-se. În cazul clorului, echilibrul este deplasat spre dreapta, iar în cazul bromului și iodului, spre stînga. Dacă se îndepărtează ionii H^+ cu carbonat acid de sodiu, aceste reacții devin cantitative :

$$X_2 + H_2O + H_2SO_3 \rightleftarrows 2HX + H_2SO_4$$

Acidul sulfuros reduce clorații, bromații și iodații :

$$NaClO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + NaCl$$

$$NaBrO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + NaBr$$

$$NaIO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + NaI$$

Dioxidul de sulf reacționează ca oxidant într-o serie de cazuri. Hidrogenul născînd îl reduce la hidrogen sulfurat. Reacția decurge apoi între acesta și acidul sulfuros, cu formare de sulf și acizi politionici :

$$2H_2S + SO_2 = 3S\downarrow + 2H_2O$$

Fosforul, la 200°C, și acidul fosforos reduc dioxidul de sulf la sulf. O soluție concentrată de dioxid de sulf în mediu acid acționează ca oxidant al sărurilor de fier (II), cupru (I), staniu (II) și mercur (I) :

$$H_2SO_3 + 6Fe^{2+} + 6H^+ = 6Fe^{3+} + H_2S + 3H_2O$$

Unele metale (Fe, Zn, Cd, Cu, Sn, Ag) atacă și reduc acidul sulfuros, formînd ditioniți. O soluție de acid sulfuros produce prin electroliză la anod acid sulfuric sau ditionic, iar la catod, derivați ai oxidului SO precum și ditioniți în anumite condiții. Undele polarografice au fost interpretate ca fiind datorite formării ditioniților, acidului sulfoxilic, tiosulfuric, pirosulfuric, sulfuros și unor sulfiți complecși ai mercurului în diferitele condiții în care are loc polarografierea (I. M. Kolthoff și C. C. Miller —1944).

Acidul sulfuros formează compuși de adiție cu aldehidele, cetonele și unii derivați.

S u l f i ț i i . Acidul sulfuros formează două feluri de săruri : M_2SO_3 — sulfiți neutri și $MHSO_3$ — sulfiți acizi sau sulfiți de hidrogen și metal. Sărurile solubile se obțin prin acțiunea dioxidului de sulf sau acidului sulfuros asupra hidroxizilor sau carbonaților. În acest fel se prepară în industrie sulfiții acizi ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase :

$$NaOH + H_2SO_3 = NaHSO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2 + 2H_2O$$

Sulfiții neutri se obțin tratînd sulfiții acizi cu încă un echivalent de bază :

$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Prin evaporare în vid se obțin cristale monoclinice $Na_2SO_3 . 7H_2O$. Sărurile insolubile se prepară prin dublu schimb. Sulfiții neutri se aseamănă cu carbonații prin formă cristalină, conținut în apă de cristalizare, solubilitate și izomorfism. Sulfiții neutri ai metalelor alcaline sînt solubili în apă și hidrolizabili. Puțin solubili sînt : Ag_2SO_3, $MgSO_3 . 3H_2O$, $ZnSO_3 \cdot 2{,}5H_2O$, $PbSO_3$, $MnSO_3 \cdot 3H_2O$, $FeSO_3 \cdot 2{,}5H_2O$ și foarte puțin solubili $CaSO_3$ și $BaSO_3$.

La 600°C sulfiții neutri se disproporționează :

$$4M_2SO_3 \rightleftarrows 3M_2SO_4 + M_2S$$

Sulfitul de magneziu se descompune la 300°C în sulfat și tiosulfat care se descompune apoi în sulf și sulfit care evoluează și el :

$$4MgSO_3 = 2MgSO_4 + MgS_2O_3 + MgO$$

$$MgSO_3 = MgO + SO_2$$

Sulfiții metalelor ai căror oxizi sînt foarte reductibili ca cel de argint se descompun și mai ușor. Sulfiții acizi degajă dioxid de sulf :

$$6KHSO_3 = K_2S_2O_3 + 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$$

Sulfiții acizi sînt mult mai instabili. Unii dintre ei nu pot cristaliza. În timp ce sulfitul acid de potasiu se obține sub forma unor cristale monoclinice, cel de sodiu este livrat în soluție concentrată. Dacă se evaporă soluția în atmosferă de dioxid de sulf se obține un pirosulfit :

$$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$$

Pirosulfiții încălziți la sec se descompun în sulfit neutru și dioxid de sulf :

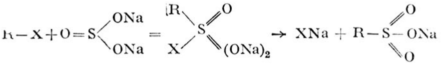
$$Na_2S_2O_5 = Na_2SO_3 + SO_2$$

În cantitate mare se prepară sulfitul acid de sodiu și de calciu. Gazele de la prăjirea piritelor trec printr-o soluție de carbonat de sodiu sau peste bulgări de carbonat de calciu, sfărîmați și umectați cu apă :

$$CaCO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightleftarrows CaH_2(SO_3)_2 + CO_2$$

Fabricile de hîrtie îl utilizează pentru extragerea celulozei din lemn.

Sulfiţii se oxidează în aer la sulfaţi, iar în prezenţa sulfului formează tiosulfaţi. Cu hidrogenul şi carbonul pot fi reduşi la sulfuri. Sulfiţii reacţionează cu derivaţii halogenaţi organici formînd sulfonaţi :



R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Sulfiţii alcalini formează cu azotatul de argint un precipitat alb care se dizolvă în exces de sulfit alcalin şi la fierbere depune argintul metalic. Sulfiţii decolorează o soluţie de verde de malachit şi fucsină. Se poate determina cantitativ sulfitul în prezenţă de tiosulfat de sodiu cu iod, ţinînd seamă că în prezenţa formolului reacţia cu sulfitul nu are loc. Sulfitul poate fi oxidat la sulfat şi acesta determinat. Dioxidul de sulf şi acidul sulfuros se pot determina cu ajutorul unei soluţii de iod cu titru cunoscut, pe baza reacţiei :

$$I_2 + H_2O + SO_3^{2-} \rightleftarrows 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Pentru a doza acidul sulfuros sau sulfiţii se poate utiliza şi reacţia de reducere a permanganatului de potasiu în soluţie :

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Soluţiile de sulfit de calciu şi magneziu servesc la dizolvarea ligninei în procesul de fabricare a hîrtiei. Sulfiţii de sodiu şi potasiu servesc drept reducători, decoloranţi şi antiseptici. Sulfiţii se mai folosesc în tehnica fotografică. Pentru a nu se oxida la sulfat, soluţiile se stabilizează cu alcool, glicerină sau manită (A. T i t o f f — 1903). Aceste substanţe formează combinaţii complexe cu ionii Cu^{2+}, Fe^{2+} (catalizatori pozitivi) care se găsesc în urme în apă. Fenomenul se numeşte cataliză negativă (J. A. B ä c k s t r ö m — 1927).

Acidul pirosulfuros. Acidul pirosulfuros $H_2S_2O_5$ (metadisulfuros) nu a putut fi izolat. Se cunosc însă sărurile acestui acid. Pirosulfiţii alcalini sînt bine cristalizaţi. Sînt destul de stabili la aer şi solubili în apă.

Structura cristalină a ionului $S_2O_5^{2-}$ a fost studiată de W. H. Z a c h a r i a s e n (1932) care a arătat că este vorba de o grupă SO_3 şi o grupă SO_2 $[O_3S\text{-}SO_2]^{2-}$ legate printr-o legătură sulf-sulf.

Pirosulfitul de potasiu cristalizează în sistemul monoclinic.

Pirosulfitul de sodiu şi potasiu se descompune în dioxid de sulf şi sulfit. În alte cazuri, procesul global se poate scrie :

$$2S_2O_5^{2-} = 2SO_4^{2-} + SO_2 + S$$

cu formarea unor produşi intermediari.

Ionul $S_2O_5^{2-}$ este diamagnetic.

Acidul fluorosulfinic. Acidul fluorosulfinic HSO_2F se obţine amestecînd componenţii lichizi în raporturi stoechiometrice. Analiza termică a sistemului, la temperatură joasă, confirmă acest lucru. Acidul se topeşte la — 83,8°C. Sărurile respective s-au preparat pe baza reacţiei (F. S e e l şi L. Ri c h l —1955) :

$$MF + SO_2 = M(SO_2F)$$

Prin încălzire cu dioxid de sulf se pune în libertate sulf :

$$2MSO_2F + SO_2 = 2MSO_3F + S$$

Fluorosulfinatul de tetrametilamoniu dă o diagramă de raze X ca aceea a cloratului.

Din reacţia fluorosulfinaţilor cu clorul :

$$MSO_2F + Cl_2 = MCl + ClSO_2F$$

rezultă clorură. Fluorul nu poate fi legat de metal, deoarece în acest caz clorul nu ar putea substitui metalul. Deci fluorul este legat de sulf. Aceşti compuşi sînt instabili în prezenţa apei :

$$2MSO_2F + 2H_2O = MHF_2 + MHSO_3 + H_2SO_3$$

Acidul tiosulfuros. Acidul tiosulfuros $H_2S_2O_2$ ar rezulta teoretic printr-o hidroxilare a disulfanului sau prin sulfurarea acidului sulfoxilic, de unde ar rezulta formulele :

$$HO - S - S - OH \text{ sau } S \leftarrow S\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Se cunosc esterii săi preparaţi prin acţiunea alcoolaţilor de sodiu anhidri asupra monoclorurii de sulf în ligroină (L a n g f e l d, M e u w s e n şi G e b h a r d t). Se cunosc $(CH_3)_2S_2O_2$ şi $(C_2H_5)_2S_2O_2$.

Trioxidul de sulf. Trioxidul de sulf SO_3 a fost menţionat sub numele de sare filozofică la sfîrşitul secolului al XV-lea de către B a s i l i u s V a l e n t i n u s. N. L é m e r y (1675) l-a preparat prin distilarea sulfatului de fier. B e r n h a r t (1775) l-a obţinut distilînd acidul sulfuric fumans de Saxonia. A. B u s s y (1824) l-a izolat încălzind lent acidul fumans de Nordhausen între 30—40°C :

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

K. W. S c h e e l e şi G u y t o n d e M o r v e a u l-a considerat anhidrida acidului sulfuric (1786).

S t a r e n a t u r a l ă. Trioxidul de sulf nu se găseşte în natură.

P r e p a r a r e. Metodele principale de preparare se bazează pe oxidarea sulfului şi descompunerea sulfaţilor. Se poate obţine prin deshidratarea acidului sulfuric cu ajutorul pentaoxidului de difosfor :

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + SO_3$$

Se poate prepara calcinînd într-o retortă din material refractar sulfatul de fier (III), sulfatul de fier (II) sau sulfatul de cupru (II) :

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3SO_3$$

$$2FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

$$CuSO_4 \rightleftarrows CuO + SO_3$$

În laborator, trioxidul de sulf se prepară prin distilarea acidului sulfuric fumans ($H_2SO_4 + SO_3$), într-o aparatură compusă în întregime din sticlă. (I. G. Farbenindustrie, 1942). Trioxidul de sulf se poate obține încălzind sulfații acizi de sodiu sau potasiu la 200—300°C, cînd se formează pirosulfat alcalin, care la 500°C se descompune termic, punînd în libertate trioxid de sulf :

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Anhidrida sulfurică se obține și prin descompunerea sulfatului de calciu în prezența dioxidului de siliciu. Reacția este catalizată de oxid de fier (III). Adiția sulfatului de sodiu la sulfat de calciu în prezența dioxidului de siliciu scade temperatura de descompunere la 700—750°C. Rolul dioxidului de siliciu îl poate juca și carbonul.

Trioxidul de sulf poate fi obținut prin oxidarea catalitică (sulfură de Fe, Ni, Cu și un metal ca V, Mo, Cr care are rolul de transportor de oxigen) a hidrogenului sulfurat. Dioxidul de sulf poate fi oxidat la trioxid prin acțiunea luminii :

$$3SO_2 = 2SO_3 + S$$

Oxidarea dioxidului de sulf cu oxigenul din aer stă la baza preparării industriale a trioxidului de sulf :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -2.23 \text{ kcal}$$

Valoarea constantei :

$$K_p = \frac{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{SO_3}}$$

variază de la $1{,}55 \cdot 10^{-5}$ la 528°C, la $8{,}16 \cdot 10^{-2}$ la 897°C.

Dacă se aplică legea maselor reacției de mai sus se obține :

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_7]^2\,[O_2]} = K \qquad \text{sau} \qquad \frac{[SO_3]}{[SO_2]} = \sqrt{K[O_2]}$$

Întrucît reacția respectivă este exotermă ar însemna că nu este necesară intervenția temperaturii. Totuși, la temperatură joasă, viteza de reacție este mică. La temperaturi peste 400°C are loc disocierea trioxidului de sulf format.

Reacția are loc cu o micșorare de volum. Se poate trage concluzia că prin creșterea presiunii, echilibrul se deplasează spre formarea trioxi-

dului de sulf. Utilizarea unor presiuni mari ar complica instalaţiile. De obicei, folosirea unor catalizatori reduce şi temperatura de reacţie.

Pe baza relaţiilor de mai sus se poate prevedea că dacă un gaz iniţial ar conţine un mol oxigen şi doi mol dioxid de sulf, atunci la echilibru transformarea în trioxid de sulf ar fi 98% la 400°C şi 76% la 600°C.

Întrucît în relaţiile de mai sus K este invers proporţional cu temperatura, randamentul creşte cu scăderea temperaturii şi creşte cu concentraţia de oxigen. Procentul de dioxid de sulf transformat în trioxid de sulf în funcţie de temperatură şi compoziţia teoretică a amestecului (I), o compoziţie mai bogată în oxigen (II) şi o compoziţie practică (III) se observă în fig. 146. Reiese că între 400 şi 450°C mai mult de 98% din dioxidul de sulf este oxidat la trixoid de sulf. Adăugînd aer care măreşte cantitatea de oxigen, creşte randamentul în trioxid de sulf.

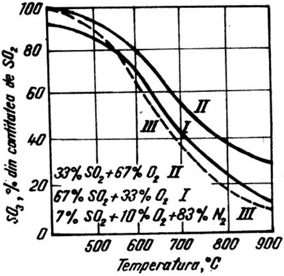


Fig. 146

Pentru a mări suprafaţa de contact, catalizatorul este depus pe un suport mineral. Pentru platina fin divizată (negru de platină) suportul este azbestul ($CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$) sau sulfatul de magneziu anhidru, iar în cazul combinaţiilor de vanadiu, acesta este piatra ponce, gelul de silice sau kieselgurul. Dispozitivele brevetate conţin cel puţin patru etaje în care oxidarea este de circa 90% (J. C a t h a l a —1953). Răcind amestecul de dioxid şi trioxid de sulf la 7°C se condensează 99,5% SO_3 (J. C a t h a l a — 1945). Studiul catalizatorului de platină arată că maximum de randament se obţine la 425°C.

Viteza de reacţie definită de relaţia :

$$-\frac{d[SO_2]}{dt} = \frac{K[SO_2]}{[SO_3^{1/2}]}$$

depinde de temperatură, cantitatea de catalizator (0,05 — 8%) şi de suport. Întrucît viteza de reacţie depinde de difuziunea dioxidului de sulf prin stratul aderent se foloseşte platină pe silicagel. Mecanismul catalizei nu este complet elucidat. V. I. S h e k h o b a l o v a, I. V. K r y l o v a şi N. I. K o b o z e v (1952) au propus mecanismul :

$$Pt + O_2 \longrightarrow Pt\langle{}^{O}_{O}$$

$$PtO_2 + SO_2 \longrightarrow PtO + SO_3$$

$$PtO + SO_2 \longrightarrow Pt + SO_3$$

Platina este sensibilă la otrăviri cu compuşi ai arsenului în urme, la căldură şi umiditate.

Alt catalizator bun este oxidul de fier (II) provenind de la arderea piritelor. Este puţin sensibil la variaţiile concentraţiei dioxidului de sulf (6—8%) şi a oxigenului din aer (10—20%). La 650°C cu o presiune de 100 atm şi cu o viteză de trecere de 300 l/h ·dm³ de catalizator, randamentul este 95%. Sub temperatura de 650°C, trioxidul de sulf se combină cu oxidul de fier (III) pentru a forma sulfaţi :

$$Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3$$

Oxidul de fier (III) nu este sensibil la compuşii arsenului ; mai mult chiar, el este activat de aceştia. Este sensibil la umiditate şi la variaţia temperaturii. Se regenerează trecînd prin el aer uscat.

Combinaţiile vanadiului sînt cele mai apreciate din punct de vedere industrial. Acestea sînt mai rezistente decît platina la variaţia temperaturii şi la umiditate. S-au folosit vanadatul de argint, de cupru, anhidrida vanadică, săruri de vanadil. Pot acţiona şi în soluţie. Amestecul de 4—8% V_2O_5 şi 2—5% Bi_2O_3 permite desfăşurarea reacţiei la 380°C. În ceea ce priveşte mecanismul oxidării în prezenţa oxidului de vanadiu (V) s-a pus în evidenţă existenţa echilibrelor :

$$V_2O_5 + SO_2 \rightleftarrows V_2O_4 + SO_3$$

$$2VOSO_4 \rightleftarrows V_2O_4 + 2SO_3$$

$$2VOSO_4 \rightleftarrows V_2O_5 + SO_2 + SO_3$$

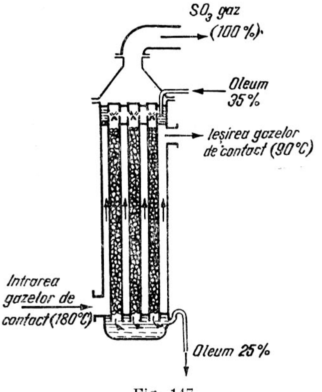
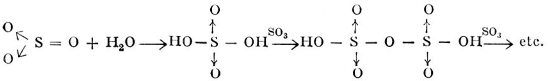


Fig. 147

Astăzi se fabrică trioxid de sulf prin distilare din oleum, într-o instalaţie de oţel forjat (fig. 147). Gazele provenite de la arderea cocsului sau cărbunelui barbotează în oleum 35%. Trioxidul de sulf se evaporă şi apoi se lichefiază într-un condensator de oţel forjat răcit cu apă caldă. Acidul sulfuric oleum sub 25% SO_3 atacă oţelul forjat, de aceea se trimite din nou pentru absorbţie. Punctul de încălzire al oleumului creşte cu concentraţia. El este 60°C pentru oleum cu 63% SO_3, 125°C pentru cel cu 25% SO_3. Se ajunge la 338°C (760 mm Hg) pentru azeotropul cu 98,2% H_2SO_4.

Proprietăţi fizice. În stare gazoasă, trioxidul de sulf este foarte puţin asociat. Asocierea creşte cu scăderea temperaturii. În stare lichidă, în prezenţa vaporilor de apă se polimerizează şi se solidifică dacă nu se adaugă un inhibitor de formare a lanţurilor (B_2O_3, BCl_3 etc.).

În stare solidă există trei sau poate patru forme. Forma α are aspectul unor prisme şi se obţine prin solidificarea lichidului. Forma β cu aspect fibros se obţine prin transformarea lentă a formei α în prezenţa urmelor de apă. Varietatea β care se topeşte la 32,5°C nu este absolut pură, ci conţine cîţiva radicali hidroxilici (circa 2OH la 10^6 grupe SO_3) la capătul lanţului. Pentru a explica rolul catalitic al apei în procesul de polimerizare s-a propus următorul mecanism :



Printr-un mecanism analog se stabilesc legături — S — O — S — între lanţuri vecine cu formarea unui compus bidimensional, care constituie varietatea γ, ce se topeşte la 63,2°C. Varietatea γ este singura stabilă întrucît are presiunea de vapori cea mai mică şi cea mai mare căldură de topire şi de sublimare. Transformările α→β→γ sînt ireversibile. Din diagrama de faze rezultă că formele α, β şi γ nu pot fi considerate ca adevărate forme alotrope (fig. 148). Forma γ, de asemenea fibroasă, se obţine prin distilarea în vid a formei α anhidre şi condensarea vaporilor la —180°C. S-a semnalat o formă sticloasă ce provine din cea fibroasă prin şedere cîţiva ani. În forma solidă obişnuită se găsesc varietăţile α şi β, modificaţia β reprezentînd trei sferturi din cantitatea totală.

Forma fibroasă conţine 55% molecule S_2O_6 care ar putea avea două structuri : una $O_3S - SO_3$ instabilă şi alta $O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2$ stabilă. Spectrul Raman arată că nici o formă nu este simplă, ci ar fi constituite din trei polimeri diferiţi amestecaţi în diferite proporţii (A. S m i t s —1946).

Forma γ a fost studiată cu raze X şi constă din molecule S_3O_9 cu structura reprezentată în fig. 149.

Gradul de polimerizare a anhidridei sulfurice lichide stabilizată nu depăşeşte 2—3%. Ea rămîne lichidă la temperatura obişnuită. Varietatea β are densitatea 1,97 şi α are densitatea 1,9229 la 20°C. Anhidrida sulfurică lichidă este un dizolvant crioscopic mediocru, deoarece constanta sa crioscopică este 1,34. Punctul de fierbere este 44,8°C. Constanta dielectrică a lichidului la 21°C este 35,7. Posedînd un punct de fierbere jos are o presiune de vapori mare şi formează vapori chiar la temperatură obişnuită. Aceştia reacţionează cu vaporii de apă din atmosferă care au presiune de vapori mare, formînd picături foarte mici cu presiunea de vapori aproape zero. Ceaţa respectivă nu se mai dizolvă în apă, de aceea trioxidul de sulf nu se dizolvă direct în apă ci în acid sulfuric concentrat, care are o presiune de vapori mică. Tot pentru acelaşi motiv, trioxidul de sulf fumegă în aer şi s-a folosit la camuflări militare. El extrage apa din multe

substanțe organice carbonizîndu-le (celuloză, zahăr). Momentul de dipol al moleculei gazoase este nul, ceea ce concordă cu o structură plană. Aceeași concluzie se trage și din spectrul de absorție. Forma α studiată prin spectrul Raman (H. Gerding și W. J. Nijveld — 1940) este un trimer ciclic:

$$\overline{|SO_2 - O - SO_2 - O - SO_2 - O|}$$

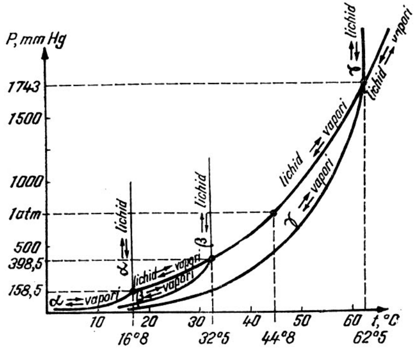


Fig. 148

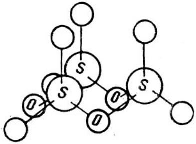
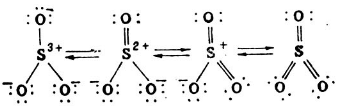


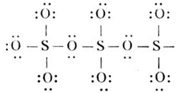
Fig. 149

În teoria elementară a valenței se consideră că una dintre legăturile sulf-oxigen este o covalență dublă și celelalte două valențe dative $O = S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$. După cum s-a stabilit prin difracție de electroni, molecula în fază gazoasă este plană, cu cele trei distanțe S—O egale cu 1,43 Å. Formula clasică nu explică polimerizarea trioxidului de sulf. Sînt posibile și structuri cu dublă legătură S = O ce iau naștere prin participarea unor orbitali $3d$ ai sulfului:



Admițînd o stare de rezonanță înseamnă că în molecula reală electronii sînt distribuiți intermediar între structurile de mai sus.

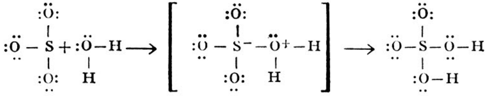
Întrucît moleculele mesomere se comportă ca şi cînd ar avea într-o anumită reacţie numai una din structurile limită, procesul de polimerizare se înţelege prin completarea lacunei electronice (orbitalul p neocupat) cu un dublet al oxigenului celei de-a doua molecule, ambele avînd structura primei formule limită. Se nasc astfel lanţuri de tetraedri de oxigen în jurul sulfului :



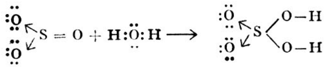
Proprietăţi chimice. Trioxidul de sulf este o anhidridă, un deshidratant şi un oxidant. Anhidrida sulfurică reacţionează violent cu apa formînd acid sulfuric. Absorbţia de către acidul sulfuric este dificilă în prezenţa umidităţii, care se presupune că polimerizează sau hidratează moleculele.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \quad \text{(dizolvat)} \qquad \Delta H = -37 \text{ kcal}$$

Această reacţie a fost considerată ca o reacţie de adiţie :



Reacţia mai poate fi considerată ca o rupere a dublei legături :



Funcţia de anhidridă se evidenţiază în reacţia cu unii oxizi bazici. Cu oxid de bariu reacţia are loc cu incandescenţă :

$$BaO + SO_3(vap) = BaSO_4 \qquad \Delta H = -120 \text{ kcal}$$

Anhidrida sulfurică se disociază termic punînd oxigen în libertate, de unde acţiunea sa oxidantă. Sînt atacaţi acizii clorhidric, bromhidric şi halogenurile metalelor alcaline :

$$2NaCl + 2SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$$

Cu celelalte halogenuri s-au presupus reacţii de tipul :

$$2KBr + 4SO_3 = K_2S_3O_{10} + Br_2 + SO_2$$

deşi prin raze X nu s-au găsit în produşii de reacţie decît $K_2S_2O_7$. Trioxidul de sulf reacţionează cu pentaclorura şi triclorura de fosfor:

$$PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2 + Cl_2$$

$$PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2$$

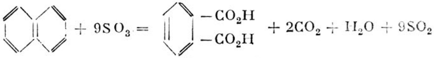
Reacţionează cu clorura, diclorura şi oxidiclorura de sulf, formînd diclorură de pirosulfuril:

$$3SO_3 + SCl_2 = S_2O_5Cl_2 + 2SO_2$$

Cea mai mare parte a metalelor sînt atacate, însă numai la cald. Fierul şi zincul formează la roşu oxid şi sulfură. Sulfurile metalice sînt oxidate la sulfat sau la oxid:

$$Sb_2S_3 + 12SO_3 = Sb_2(SO_4)_3 + 12SO_2$$

Faţă de substanţele organice se comportă ca un agent de sulfonare şi de oxidare. O oxidare parţială are loc cînd se trece amestecul peste un material absorbant între 175 şi 450°C. Aceasta este o metodă de preparare a aldehidelor şi cetonelor. Oxidează naftalina la acid ftalic, reacţie care era folosită pe scară industrială:



Cu anhidrida sulfurică lichidă se pot prepara sulfonaţi, sulfaţi, sulfone, clorosulfonaţi. S-au pus la punct metode industriale (E. E. G i l b e r t — 1953) pentru sulfonarea benzenului, toluenului, xilenului, clorbenzenului, acizilor benzoici etc.

Trioxidul de sulf anhidru adiţionează o serie de corpuri polarizabile sau ionizabile formînd combinaţii complexe. Cu acizii clorhidric şi fluorhidric formează acid clorosulfonic şi fluorosulfonic.

$$SO_3 + HF = O_2S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown F\end{matrix}$$

Adiţionează acidul percloric formînd $HClO_4 \cdot 2SO_3$, clorura de sodiu şi fluorura de potasiu:

$$NaCl + SO_3 = O_2S\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Alţi compuşi de adiţie sînt: $Se \cdot SO_3$, $Te \cdot SO_3$, $SbCl(SO_3Cl)_2 + Sb(SO_3Cl)_3$, $BiCl_2 \cdot SO_3Cl + BiCl(SO_3Cl)_2$, $I_2(SO_3)_6$, $I_2(SO_3)_2$, I_2SO_3, $(I_2O_5)_5SO_3$, $(I_2O_5HSO_3)_3$, $I_2O_5(SO_3)_2$, $SeO_3 \cdot SO_3$, $(NH_4SO_3)_2NH$, $NH_4SO_3NH_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $(SO_3)_2NO$, $N_2O_3(SO_3)_2$, $P_2O_5 \cdot SO_3$, $As_2O_3(SO_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6, 8$ etc).

Numărul mare de compuşi pe care trioxidul de sulf îi formează cu amoniacul (P. Baumgarten şi A. H. Krummacker—1930; R. Appel şi W. Huber —1956) se explică luînd în considerare disocierea amoniacului după reacţia:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Cîteva reacţii în acest sens sînt:

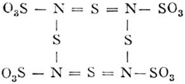
$$NH_3 + SO_3 = NH_2SO_3H$$

$$NH_2^- + 2SO_3 = NH(SO_3)_2^{2-} + H^+$$

$$NH(SO_3)_2^{2-} + SO_3 = N(SO_3)_3^{3-} + H^+$$

Din spectrul Raman, H. Gerding (1956) propune pentru $N_2O_5 \cdot 3SO_3$ structura: $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{2-}$ şi pentru compusul $N_2O_4 \cdot 3SO_3$ structura $(NO^+)(NO_2^+)(S_3O_{10}^{2-})$. Trioxidul de sulf formează mulţi compuşi de adiţie cu anhidrida vanadică (O. E. Lanford şi S. J. Kiehl—1940), cu dioxidul de vanadiu formează: $VO_2 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$, $VO_2 \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$, $2VO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$, $VO_2 \cdot SO_3$ etc.

Tetrasulfura de tetraazot N_4S_4 adiţionează trioxid de sulf datorită caracterului de acceptor de electroni al trioxidului de sulf:



Determinare. Absorbţia trioxidului de sulf se poate face în hidroxid de sodiu. Din această soluţie se poate precipita cu diclorură de bariu sau mai bine cu azotat de plumb.

Întrebuinţări. Trioxidul de sulf se întrebuinţează la fabricarea acidului sulfuric. Se utilizează în ultimul timp pentru prepararea unor compuşi organici cu sulf.

Acidul sulfuric. Albert cel Mare, în secolul al XIII-lea, a atras atenţia asupra „uleiului de vitriol roman". Basilius Valentinus a preparat în secolul al XV-lea acidul sulfuric prin combustia sulfului cu salpetru. Începînd din secolul al XV-lea, la Aussig în Boemia şi apoi la Nordhausen în Germania s-a fabricat acid sulfuric fumans prin distilarea sulfatului de fier (III):

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Trioxidul de sulf rezultat se combina cu apa care nu putea fi îndepărtată la uscarea sulfatului de fier (III) dînd acid sulfuric fumans (ulei de vitriol de Nordhausen). În anul 1740, Ward, a instalat la Richmond o uzină în care se oxida dioxidul de sulf cu salpetru în prezenţa aerului. Camerele de plumb au fost construite de Roebuck în anul 1746 la Birmingham, bazate pe aceeaşi reacţie. În anul 1793, J. M. Clément şi Ch. B. Dé-

s o r m e s au arătat că oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf se face cu oxigenul din aer și că oxizii de azot au rolul de mediator. Abia pe la anul 1800 s-a recunoscut rolul salpetrului introducîndu-se un curent de aer pentru a-l economisi. Produșii nitroși se pierdeau în atmosferă pînă cînd J. L. G a y - L u s s a c în anul 1827 a inventat turnul său care îi recuperează sub formă de acid sulfuric nitrat. Abia în anul 1859 J. G l o - v e r a adăugat un alt turn care denitrifică acest acid și redă oxizii de azot circuitului folosind căldura de ardere a sulfului.

Procedeul de contact pornește de la observația lui P é r é g r i n e P h i l i p p s (1831), prin care dioxidul de sulf poate fi oxidat la trioxid cu oxigenul din aer în timpul trecerii peste platină la temperatură înaltă. Abia pe la 1870 în urma dezvoltării industriei materiilor colorante s-a acordat atenție metodei. Dioxidul de sulf și oxigenul se obțineau prin descompunerea termică a acidului din camere după C l é m e n s W i n k - l e r (1875). E. J a c o b a propus ca sursă a dioxidului de sulf piritele. Purificarea gazelor s-a recunoscut ca necesară în urma lucrărilor de la Badische Anilin und Soda Fabrik (1896). Procedeul prin contact, așa cum este cunoscut astăzi, se datorește lui R. K n i e t s c h.

Stare naturală. Acidul sulfuric a fost recunoscut în apele unor regiuni vulcanice din America de Sud. Cele de la Paremo de Ruiz conțin aproape 0,5 %. Unele moluște secretă acid sulfuric liber. Glandele lor salivare conțin circa 2,5 % acid sulfuric. Sulful se oxidează lent în aerul umed formînd acid sulfuric. În unele izvoare calde din vecinătatea vulcanilor se formează prin acțiunea vaporilor de apă supraîncălziți asupra sulfatului de fier sau de cupru.

Sub formă de sulfați de calciu (ghips și anhidrit) și de magneziu (kieserită) este foarte răspîndit.

P r e p a r a r e. Prepararea acidului sulfuric se face prin două procedee : procedeul camerelor de plumb, utilizat astăzi pe scară din ce în ce mai restrînsă și procedeul de contact. Prin primul procedeu se obține acid sulfuric obișnuit (diluat) iar prin al doilea acid sulfuric fumans sau oleum.

Procedeul camerelor de plumb. La baza procesului stă reacția globală :

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$$

care s-ar face direct, însă cu o viteză mică în absența catalizatorilor. Procedeul constă în transformarea dioxidului de sulf în acid sulfuric prin acțiunea oxigenului din aer și a apei în prezența oxizilor de azot. Oxidul de azot are rolul de transportor de oxigen. El suferă transformări în cursul reacției.

Procedeul constă în prepararea dioxidului de sulf, oxidarea acestuia în prezența apei și concentrarea acidului sulfuric. Prepararea dioxidului de sulf se face prin combustia sulfului, prin prăjirea piritelor sau pornind de la sulfatul de calciu. Arderea piritelor are loc în cuptoare în etaje (Moritz), rotative (Lurgi), în strat fluidizat și în suspensie. Cuptoarele moderne utilizează mai ales prăjirea în suspensie a piritei pulverizate.

Gazele care ies din cuptoarele de pirită trec prin camere de praf în care se depun în șicane particulele solide transportate de curentul de gaze. Curățirea se poate face cu un precipitator electrostatic (sistem G. Cottrell), în care amestecul gazos trece printre armăturile metalice ale unui condensator. Datorită diferenței mari de potențial se produc efluvii electrice, particulele în suspensie care se încarcă prin inducție sînt atrase de armături, pe care se descarcă, se depun și apoi cad. Oxidarea dioxidului de sulf are loc în turnul J. Glover, camerele de plumb și turnul J. L. Gay-Lussac.

Dintre multiplele teorii care explică reacția de formare a acidului sulfuric pot fi citate teoria lui H. Davy, J. J. Berzelius, J. L. Gay-Lussac, E. Péligot (1844), E. Sorel, G. Lunge (1882), H. F. Weber (1866–1867), C. Winckler, F. Raschig, E. Abel (1928), W. J. Müller (1934), F. Seel (1953), E. Brunner și R. L. Rossignol (1923). În fază gazoasă se produc probabil următoarele reacții :

$$2NO \rightleftarrows N_2O_2; \quad N_2O_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3; \quad 2SO_2 + O_2 + N_2O_3 + H_2O = 2SO_4HNO$$

În fază lichidă au loc următoarele procese :

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + O_2N - N(SO_4H)_2$$

$$O_2N - NO\langle^{SO_3H}_{SO_4H} + H_2SO_3 \rightleftarrows O_2N - N\langle^{SO_3H}_{OSO_3H} + H_2SO_4$$

$$O_2N - N\langle^{SO_3H}_{OSO_3H} + H_2O = 2H_2SO_4 + O_2N - N\langle$$

$$O_2N - N\langle \rightleftarrows 2NO$$

Dioxidul de sulf și aerul traversează de jos în sus turnul Glover prin care curge în jos acid sulfuric din camere (52 — 53°Bé) și acid nitros concentrat ce vine din turnul Gay-Lussac. Gazele se răcesc sub 100°C și se încarcă cu produși nitroși și apă. Începe formarea acidului sulfuric. Acidul care intră în turnul Glover se concentrează pînă la 60°Bé și altă parte trece în turnul Gay-Lussac. Amestecul gazos parcurge o serie de camere sau turnuri în care se formează H_2SO_4 (52—53°Bé) unde se consumă practic dioxidul de sulf. Oxizii de azot sînt recuperați în turnul Gay-Lussac unde vin în contracurent cu H_2SO_4 de 60°Bé :

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + O_2N - N(OSO_3H)_2$$

$$2NO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 + SO_4HNO$$

Datorită acțiunii reducătoare, o parte din oxizii de azot sînt reduși la oxid de diazot sau azot și pierduți în atmosferă. Pentru a compensa această pierdere se adaugă acid azotic în turnul Glover.

Orientarea echilibrelor în camere trebuie precizată exact. Viteza globală de transformare depinde mult de concentrații și de temperatură. Formarea unor centre de condensare de acid sulfuric în camere în jurul unor pulberi este indispensabilă accelerării reacției; de aceea, pentru a mări viteza se pulverizează acid sulfuric în camere. Viteza globală pare a fi determinată de reacția :

$$O_2N - N(OSO_3H)_2 + H_2SO_3 \rightleftarrows O_2N - N\begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown OSO_3H \end{matrix} + H_2SO_4$$

În general există mai mult de trei camere în instalațiile moderne (fig. 150).

Turnul lui Glover *3* are pereții căptușiți cu plăci de lavă sau cărămizi. Fundul turnului este construit dintr-o cuvă de plumb, fără ca pereții să atingă fundul. Interiorul este umplut cu cărămizi vitrifiate, lespezi Volvic sau bucăți de cuarț ca să mărească suprafața de contact.

Camerele *5,6,7* au forme variate. De obicei sînt trei. Sînt construite din tablă de plumb de 3—4 mm. Legătura între ele se face prin bacuri cu sifoane. Prin pereții laterali sau superiori se pulverizează apă și acid sulfuric. Camerele sînt din ce în ce mai mici.

Turnul Gay-Lussac *4* este umplut cu brichete vitrifiate și oale pentru a mări suprafața de contact. Acidul sulfuric 60°Bé care curge pe la partea

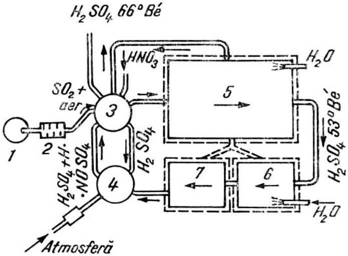


Fig. 150

superioară dizolvă oxizii de azot proveniți din camere. Aerul, azotul, oxidul de diazot și puțin dioxid de sulf care nu reacționează, sînt eliminați în exterior. Acidul cu oxizi de azot este timis în turnul Glover.

Unele variante modifică numărul și dimensiunile turnurilor.

Procedeele intensive înlocuiesc camerele de plumb cu reactoare stropite cu acid sulfuric puternic nitrat. Dintre aceste procedee poate fi menţionat acela al lui W. Petersen (1905) şi cel al lui C. Matignon-Kacharoff care a fost pus la punct de Salsas Serra (1943).

Purificarea acidului brut. Impurităţile principale din acid sînt: arsenul, sub formă de trioxid de diarsen sau pentaoxid de diarsen, oxizii de azot, plumbul sub formă de sulfat, fierul sub formă de sulfat şi în cantităţi mici selenul coloidal (care dă acidului o culoare roşiatică) sau dizolvat ca oxid şi oxidul de taliu. Pentru industria de superfosfaţi, acidul brut nu se purifică. Folosirea acidului sulfuric în industria alimentară însă necesită o purificare.

Prin diluare şi adăugare de alcool se separă sulfatul de plumb, iar prin concentrare se depune sulfatul de fier anhidru. Selenul este oxidat cu acid azotic sau permanganat de potasiu. Produşii nitroşi se elimină cu sulfat de amoniu:

$$2SO_2(OH)(ONO) + (NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 2H_2O + 3H_2SO_4$$

$$2HNO_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$$

Arsenul se elimină cu hidrogen sulfurat sub presiune, la 75 — 80°C. Totodată se elimină dioxidul de selen, plumbul şi alte metale. Arsenul se poate îndepărta şi prin distilare după oxidare la acid arsenic.

Acidul pur se mai obţine în cantitate mai mică, îndepărtînd oxizii de azot prin încălzire cu apă oxigenată sau barbotînd un curent de dioxid de sulf în acidul diluat; arsenul se îndepărtează cu sulfură sau tiosulfat de bariu. Acidul selenos se îndepărtează cu apă de brom bromurată. Distilînd se degajă brom şi bromură de selen. Totuşi acidul astfel purificat nu este pur. Un acid de densitate 1,780 răcit la 0°C depune cristale de $H_2SO_4 \cdot H_2O$ care se extrage, ceea ce reprezintă o metodă de purificare.

Concentrarea acidului din camere prin evaporare se poate face pînă la concentraţia de 98,3 % aşa cum arată curbele de distilare. Pentru a depăşi 60°Bé se folosesc în locul vaselor de plumb, recipiente de fontă, sticlă sau platină, ferosiliciu, cuarţ sau vitreosil (amestec topit din cuarţ, oxid de zirconiu şi titan). Concentrarea se face în coloane Gaillard, cascade Benker, evaporatoare Kessler, aparate cu coloană Pauling, evaporatoare sub vid Siemens Martin, aparate Pont. Dintre aparatele cu încălzire directă poate fi citat acela al lui Kessler, aparatul Chemico cu cilindri sau tambur şi turnul lui Gaillard. În aparatul Kessler (fig. 151), acidul sulfuric trece printr-o coloană cu talere din lavă Volvic şi ferosiliciu, întîlnind gazele calde provenite din arderea cocsului. Coloana lui Gaillard (fig. 152) constă dintr-un turn de cărămizi silicioase, prin care trec gazele din cuptoare de cocs la 900°C. Gazele încărcate cu vapori de apă trec într-un recuperator în care se condensează.

Procedeul de contact. Acest procedeu se bazează pe oxidarea catalitică a dioxidului de sulf cu oxigenul din aer:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \quad \Delta H = -2 \cdot 22 \text{ kcal}$$

Procedeul este mai simplu și furnizează acid sulfuric fumans, care prin diluare dă concentrația dorită.

Procedeul constă în următoarele operații: obținerea dioxidului de sulf; curățirea și uscarea gazelor din cuptoarele de ars pirită; oxidarea catalitică a dioxidului de sulf; absorbția trioxidului de sulf rezultat.

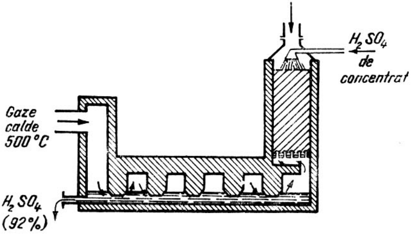


Fig. 151

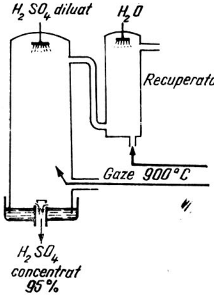


Fig. 152

Purificarea gazelor constă în desprăfuire, răcire, eliminarea ceții de acid sulfuric, filtrare și uscare. Desprăfuirea se face cu filtrul electrostatic Cottrell sau cu o cameră Howard.

Gazul se răcește la temperatura obișnuită în schimbătoare cu apă, în turnuri în care vine în contact cu acid sulfuric și în țevi de plumb răcite cu apă sau printr-un turn Glover prin care curge H_2SO_4 (50—60°Bé). Arsenul este reținut în acest fel. Pentru a reține ceața de acid sulfuric se utilizează filtre Cottrell sau filtre de cocs. Apa este reținută trecînd gazele printr-un turn prin care curge H_2SO_4 (65°Bé).

Cînd dioxidul de sulf provine din arderea sulfului nu se pun atîtea probleme de purificare. Filtrarea gazelor de picături de acid sulfuric antrenate sau de vapori de apă care dăunează catalizatorului se face printr-un filtru de cocs metalurgic.

Catalizatorii cei mai importanți sînt pe bază de platină (burete de platină), vanadiu (V_2O_5) sau oxid de fier (III). Azbestul în formă de fire se impregnează cu acid hexacloroplatinic, care la încălzire se descompune în negru de platină. Negrul de platină trebuie să reprezinte circa 5—10% din masa totală: catalizator + suport. Se mai utilizează silicagel impregnat cu hexacloroplatinat de amoniu $(NH_4)_2$ $[PtCl_6]$ sau sulfat de magneziu cu acid hexacloroplatinic. Se utilizează și piatra ponce ca suport. Acesta este catalizatorul Phillips-Kuhlmann-Knietsch.

Fracțiunea de dioxid de sulf transformată în funcție de cantitatea de platină sau timpul de contact se observă în fig. 153.

Oxidul de fier (III) dă rezultate numai la temperaturi la care trioxidul de sulf este deja disociat. A fost utilizat împreună cu buretele de platină. Catalizatori de vanadiu (V_2O_5) pe suport de kieselgur se utilizau la Badische

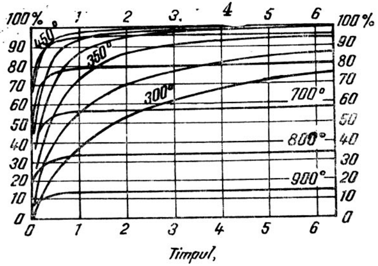


Fig. 153

Anilin. Acest catalizator este astăzi aproape exclusiv utilizat. Acțiunea sa se explică printr-o trecere alternativă a vanadiului de la treapta de oxidare +5 la treapta de oxidare +4 :

$$V_2O_5 + SO_2 = SO_3 + V_2O_4;$$

$$V_2O_4 + 1/2O_2 = V_2O_5$$

În realitate reacțiile sînt mai complicate.

Catalizatorii pe bază de platină se otrăvesc mai ușor cu arsen, lucrează însă la o temperatură mai joasă și cu randament mai bun decît cei pe bază de vanadiu. Cu toate acestea, catalizatorii pe bază de vanadiu se utilizează din ce în ce mai mult.

Dioxidul de siliciu are un rol important în oxidarea dioxidului de sulf, după cum rezultă din reacțiile (H. J. Frazer și W. J. Kirkpatrick —1940) :

$$K_2S_2O_7 + V_2O_5 + 2SO_2 = 2KV(SO_4)_2$$

$$2KV(SO_4)_2 + 2SiO_2 = V_2Si_2O_7 + K_2S_2O_7 + 2SO_3$$

$$V_2Si_2O_7 + O_2 = V_2O_5 + 2SiO_2$$

Studiul teoretic al procesului a dus la următoarele concluzii indiferent de catalizator și masa de contact. Reacția de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf este reversibilă exotermă și se produce cu contracție de volum. Ridicarea temperaturii deplasează echilibrul spre disocierea trioxidului de sulf. Deci, trebuie să se lucreze la temperaturi joase. Dat fiind

că în aceste condiții viteza de reacție este mică se lucrează la circa 400°C, temperatură la care disocierea trioxidului de sulf nu este sensibilă.

Pentru instalații mari, cele 22 kcal degajate pentru 22,4 l de dioxid de sulf oxidat la trioxid de sulf sînt suficiente pentru a menține o temperatură convenabilă cu condiția să se facă un schimb de căldură între gazele care intră și ies din recipientul ce conține catalizatorul. Studiul reacției de mai sus arată că atît gazele cît și catalizatorul trebuie să fie la o temperatură optimă care nu trebuie depășită. Se poate lucra în etape, o parte din dioxidul de sulf se oxidează la o temperatură mai înaltă și restul la o temperatură optimă. Se realizează astfel o economie de catalizator. Dispozitivele practice de oxidare catalitică trebuie să permită încălzirea gazelor la început și apoi menținerea unei temperaturi cît mai uniforme.

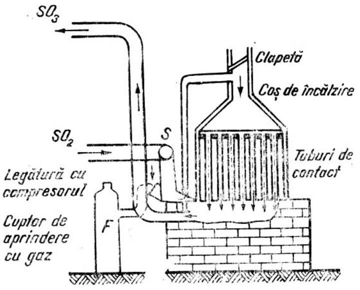


Fig. 154

În instalația reprezentată în fig. 154, tuburile verticale conțin masa de contact pe polițe (azbest platinat). Masa de contact se încălzește mult. În jurul tuburilor circulă gazele reci care se încălzesc la temperatura optimă. Gazele de la compresie trec prin camera inferioară printre tuburi și

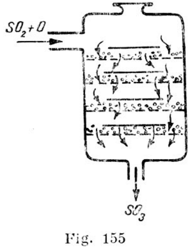


Fig. 155

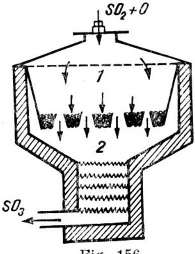


Fig. 156

ajung în camera superioară și apoi la 450°C trec prin tuburile de cataliză și printr-o cameră inferioară la 190°C. Cînd temperatura aceasta este depășită se introduc gaze reci printr-o conductă specială. Aparatul se pune în

funcţiune printr-un cuptor de aprindere cu gaz. Gazele încălzesc tuburile de cataliză şi ies printr-un coş.

În procedeul Grillo-Schroeder (fig. 155) se utilizează platina pe suport de sulfat de magneziu anhidru. Din cauza dimensiunilor, aparatul nu se supraîncălzeşte. Gazele intră la 380°C, ajung la prima poliţă la 560°C şi ies la 380°C.

În procedeul Tenteleff (fig. 156), utilizat şi la noi, se foloseşte azbest platinat. În camera *1* de radiaţie se oxidează circa 90 % din dioxidul de sulf. Restul se oxidează în camera *2* de terminare a reacţiei. În camera *1*, căldura pierdută prin radiaţie încălzeşte gazele. O placă găurită repartizează gazele la intrarea în camera *2*. Aparatul funcţionează ca un regulator de temperatură.

Există şi alte sobe de contact (Zieren-Chemiebau). Catalizatorii sînt aşezaţi pe plăci perforate în convertizoare răcite la exterior sau la interior cu tuburi prin care circulă apă rece. Se folosesc circa trei convertizoare în serie pentru o conversie de 98 %.

Absorbţia se face în turnuri cu acid 99 %. Acidul obţinut se diluează cu apă la aceeaşi concentraţie şi se reintroduce în turnuri. Turnurile sînt construite din oţel sau fontă umplute cu cărămizi, cuarţ sau ceramică pentru un contact bun. Trioxidul de sulf nu se condensează pur din cauza marii sale volatilităţi. Acizii cu conţinut în trioxid de sulf mai mare decît corespunde formulei H_2SO_4, se numesc oleum. Acidul sulfuric oleum are concentraţia 20 % SO_3. Acidul sulfuric de concentraţie sub 97 % nu absoarbe decît parţial trioxidul de sulf. Absorbţia trioxidului de sulf nu este în legătură cu afinitatea pentru apă, ci cu presiunea de vapori a lichidului absorbant, care este minimă pentru acidul sulfuric concentrat. Acizii cu o concentraţie peste 100 % H_2SO_4, adică cei ce conţin trioxid de sulf liber nu sînt convenabili pentru o absorbţie completă, deoarece au presiunea de vapori a trioxidului de sulf.

Turnurile de absorbţie sînt cilindrice (formate din celule suprapuse prin care circulă gazele şi verticale (turnuri prin care curge acidul sulfuric). Prin absorbţie se degajă căldură. De aceea, acizii care servesc la absorbţie se răcesc. Se dizolvă o cantitate cu atît mai mare de trioxid de sulf în acid sulfuric cu cît temperatura este mai joasă.

Alte procedee de preparare a acidului sulfuric utilizează alte materii prime. Sulfura de calciu poate fi transformată în hidrogen sulfurat cu apă la 1250°C, cu aer la dioxid de sulf sau cu sulfat de cupru la acid sulfuric :

$$CaS + H_2O = CaO + H_2S; \quad H_2S + 3/2O_2 = H_2O + SO_2; \quad H_2S + CuSO_4 = CuS + H_2SO$$

Hidrogenul sulfurat poate fi transformat în acid sulfuric după procedeul catalizei umede (Lurgi). Încălzind un amestec de sulfat acid de sodiu cu sulfat neutru se obţine acid sulfuric :

$$2NaHSO_4 + nNa_2SO_4 = (n + 1)Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Utilizarea ghipsului a fost larg studiată. Acesta poate fi transformat în sulfat acid de sodiu care poate fi tratat ca mai sus :

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2NH_3$$

G. Marchal (1925) a studiat disocierea termică a sulfatului de calciu mai ales adăugînd silice, alumină, caolin, oxid de fier (III). Procesele au loc la circa 800—1000°C, cu punerea în libertate a dioxidului de sulf :

$$CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + 1/2O_2$$

$$CaSO_4 + Al_2O_3 = Al_2O_3 \cdot CaO + SO_2 + 1/2O_2$$

Proprietăți fizice. Densitatea acidului la 20°C este 0,9982. Curbele de densitate par a prezenta maxime corespunzătoare acizilor puri H_2SO_4 și $H_2S_2O_7$. Căldura de formare a acidului sulfuric din anhidrida sulfuroasă, oxigen și apă este 65,12 kcal/mol. Acidul sulfuric formează cu apa un azeotrop care fierbe la 338°C și a cărui compoziție este 98,3% H_2SO_4 (fig. 157).

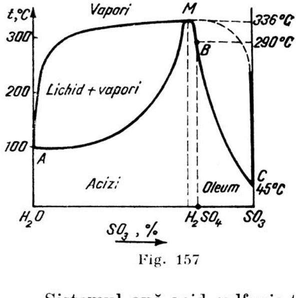


Fig. 157

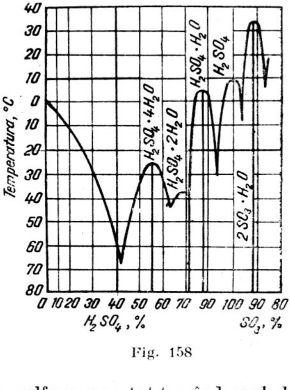


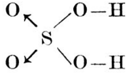
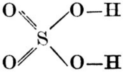
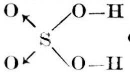
Fig. 158

Sistemul apă-acid sulfuric-trioxid de sulf s-a cercetat trasînd curbele de înghețare. S-a pus în evidență în ultima vreme o structură mai complexă a sistemului față de cea dată în fig. 158, care mai arată formarea unui tri și octahidrat.

Acidul sulfuric este solubil în apă în orice proporție. Pentru un mol de acid sulfuric se degajă la 20°C, 20, 42 kcal.

Structura acidului sulfuric anhidru a fost studiată de R. P a s c a r d. Cristalizează în sistemul monoclinic cu patru molecule acid sulfuric pe celulă. Anionii formează în cristal pături paralele legate prin legături de hidrogen. Conductibilitatea electrică prezintă maxime şi minime. Conductibilitatea specifică la 25°C este 0,01045 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Constanta dielectrică a acidului pur este 122 la 8°C şi 101 la 25°C.

Din spectrul Raman se trage concluzia că pe lîngă H_2SO_4 există $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ şi probabil $H_2S_4O_{13}$ la concentraţii crescînde ale trioxidului de sulf (D. J. M i l i e n — 1950). Studiul cu raze X al soluţiilor de acid sulfuric arată că ionul SO_4^{2-} are o structură piramidală, cu distanţa S—O de 1,5 Å (A. V. R o m e n o v a, A. F. S k r y s h e v s k i i — 1953).

Formula clasică  este convenţională, în sensul că legăturile S—O sînt practic echivalente în molecula de acid sulfuric şi absolut echivalente în ionul sulfat. De fapt există o rezonanţă între legăturile de covalenţă dativă şi cele de covalenţă normală, care se traduce printr-o scurtare a legăturii S — O. În ionul sulfat cu structură tetraedrică, distanţa S—0 = 1,51 Å, pe cînd suma razelor covalente simple ar fi 2,70 Å. O formulă cu duble legături  sugerează scurtarea legăturii faţă de una simplă, însă face legăturile neechivalente şi se depăşeşte octetul în jurul sulfului. O formulă care respectă regula octetului  este în dezacord cu distanţa experimentată, care sugerează o scurtare a legăturii faţă de cea prevăzută pentru simpla legătură. Aceste reflexii sugerează complexitatea lucrurilor. R. P a s c a r d (1955) a indicat distanţe diferite în structura acidului sulfuric care reflectă prezenţa a două legături duble şi două simple.

Pentru acidul sulfuric, concentraţia se exprimă în tehnică în grade Baumé. Zero al scării corespunde apei pure şi 10°Bé corespund densităţii unei soluţii de clorură de sodiu 10%. Distanţa de pe scara areometrului se împarte în 10 şi se extrapolează. Dacă se notează cu d densitatea şi cu n gradele Baumé, rezultă relaţia : $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$. Acidul de concentraţie 96% are 66°Bé.

Proprietăţi chimice. Din punct de vedere chimic, acidul sulfuric îndeplineşte funcţia de deshidratant, funcţia acidă şi are un caracter oxidant. Presiunea de vapori a acidului sulfuric de concentraţie peste

88 % este sub 1 mm Hg, iar a celui de 60 % este numai de 3 mm Hg. Aceasta explică marea aviditate de apă a acidului. Apa are presiunea de vapori mai mare decît acidul sulfuric. În stare de vapori, acidul sulfuric se disociază conform echilibrului:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

În soluție apoasă acidul sulfuric se comportă ca un acid puternic, total disociat, cel puțin în prima treaptă:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H^+$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+$$

Pentru cea de a doua treaptă de disociere se poate da valoarea constantei $K_2 = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$ la 18°C (C. W. Dawies — 1952). Măsurătorile de conductibilitate, crioscopice și spectrele Raman arată că existența ionilor HSO_4^- și SO_4^{2-} este mai evidentă decît arată constanta K_2 și abia de la o concentrație 14M apare prezența moleculelor H_2SO_4. La circa 7M se găsesc numai ioni SO_4^{2-} și HSO_4^- în raport 0,25 : 0,35.
Acidul sulfuric pune în libertate din sărurile lor acizi mai volatili decît el, ca: acidul bromhidric, iodhidric și azotic. Conductibilitatea acidului pur a fost interpretată printr-o autoionizare a moleculei H_2SO_4 (R. J. Gillespie — 1950):

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Anhidrida sulfurică și apa dezvoltată de acidul pur pot lua parte la o serie de reacții pe baza cărora se explică conductibilitatea:

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

$$H_2SO_4 + H_2S_2O_7 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

Pe lîngă aceasta se ionizează și acidul pirosulfuric și apa. În acidul sulfuric oleum se pare că există $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ și $H_2S_4O_{13}$. S-au preparat chiar unele săruri de nitrozoniu și de nitroniu de la acești acizi: $(NO)_2S_2O_7$, $(NO)_2S_4O_{13}$, $(NO_2)_2S_2O_7$, $(NO_2)_2S_3O_{10}$ etc. Constanta crioscopică cea mai probabilă este 6,12 (R. J. Gillespie — 1954). Variația acesteia se explică admițînd că are loc o reacție între corpul dizolvat și acid:

$$B + H_3SO_4^+ \rightleftarrows BH^+ + H_2SO_4$$

Soluțiile de acid sulfuric în acid azotic prezintă o conductibilitate deosebită și o scădere a punctului de congelare. Aceasta se explică prin formarea unor ioni în urma reacțiilor de tipul:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 = NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Acidul sulfuric concentrat este un oxidant. Proprietățile oxidante se manifestă mai ales la cald și în soluții foarte concentrate sau în stare de vapori.

La rece şi în soluţie diluată, acidul sulfuric nu are proprietăţi oxidante. Trecînd un curent de acid sulfuric şi hidrogen printr-un tub de porţelan înroşit se obţine dioxid de sulf sau sulf după proprietăţile respective, sau hidrogen sulfurat la temperatură joasă:

$$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + 3H_2 = S + 4H_2O$$

$$H_2SO_4 + 4H_2 = H_2S + 4H_2O$$

Sulful, carbonul şi fosforul reduc acidul sulfuric concentrat şi cald, după reacţiile următoare:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$10H_2SO_4 + P_4 = 4H_3PO_4 + 10SO_2 + 4H_2O$$

Oxidul de carbon reduce acidul sulfuric peste 200°C în dioxid de sulf şi dioxid de carbon:

$$CO + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + H_2O$$

Acidul sulfuric oxidează acidul bromhidric şi iodhidric:

$$H_2SO_4 + 2HI = SO_2 + I_2 + 2H_2O$$

cînd concentraţia de acid iodhidric este mai mare se formează sulf şi hidrogen sulfurat.

Acidul sulfuric cald şi concentrat oxidează selenul, telurul şi arsenul cu formare de dioxid de sulf. Acidul sulfuric atacă metalele cu excepţia aurului, formînd sulfaţi. Fierul şi zincul sînt atacaţi chiar de acidul sulfuric diluat. Plumbul nu este atacat decît de acidul sulfuric cu o concentraţie mai mare de 60 %. Fonta care conţine cementită şi siliciură de fier este atacată mai greu decît fierul. Electroliza acidului sulfuric cu electrozi de platină şi o tensiune de 1,70 V produce descompunerea apei. Uneori acidul sulfuric are o acţiune catalitică. În prezenţa sa, pentaoxidul de diiod este redus de către oxidul de carbon la rece. În stare concentrată, acidul sulfuric atacă aproape toate substanţele organice şi le distruge: naftalina este oxidată la anhidridă ftalică în prezenţa oxidului de mercur. Aceasta serveşte la prepararea indigoului. Are, de asemenea, acţiune sulfonantă. Descompune acidul formic, eterifică şi deshidratează alcoolii. Se adiţionează la hidrocarburile nesaturate formînd eteri, din care se pot prepara alcooli. Anhidridele acizilor carboxilici sînt complet ionizate în acid sulfuric:

$$(RCO)_2O + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2RCO_2H_2^+ + HS_2O_7^- + HSO_4^-$$

Cu compuşii aromatici formează derivaţi sulfonaţi folosiţi în industria coloranţilor (deoarece sărurile sînt solubile) şi în farmaceutică (deoarece sînt puţin toxici).

Sulfații. Fiind un acid dibazic, acidul sulfuric formează două feluri de săruri : sulfați acizi $MHSO_4$ și sulfați neutri sau normali M_2SO_4.

Sulfații neutri se obțin dizolvînd metalul în acid sau tratînd un oxid sau hidroxid metalic cu acid sulfuric. Astfel se prepară sulfații de zinc sau de fier cu acid sulfuric diluat și cel de cupru cu acid concentrat. În ultimul caz se introduce în amestec aer pentru a împiedica degajarea dioxidului de sulf sau se dizolvă oxidul de cupru (II) în acid sulfuric :

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

se mai obțin prin dublă descompunere din sărurile unor acizi volatili. În acest mod se obține sulfatul acid și sulfatul neutru de sodiu din clorură de sodiu. Carbonații și sulfiții se descompun ușor cu acid sulfuric :

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Azotații se descompun mai greu, deoarece acidul azotic este mai puțin volatil. Sulfații insolubili ($BaSO_4$, $PbSO_4$) se obțin din soluția sărurilor lor cu acid sulfuric diluat sau cu sulfați solubili. Sulfații acizi se obțin tratînd sulfații neutri cu acid sulfuric :

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4$$

Sulfiții și sulfurile pot fi oxidate la sulfați :

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

În general, sulfații sînt substanțe cristaline care conțin apă de cristalizare : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc. Au gust sărat (de exemplu : $(NH_4)_2\ SO_4$) sau amar (de exemplu : $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — sare amară). Cristalizează fără apă de cristalizare numai sulfații greu solubili.

Sînt greu solubili în apă sulfații metalelor alcalino-pămîntoase, de plumb și de argint. Solubilitatea sulfaților scade în seria $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ghips), $SrSO_4$ (celestină), $BaSO_4$ (baritină), $RaSO_4$. Sulfații metalelor alcaline se topesc fără descompunere (Na_2SO_4 la 897°C și K_2SO_4 la 1074°C) și fierb la temperatură și mai înaltă fără descompunere. Sulfații metalelor alcalino-pămîntoase se pot încălzi la 1200—1500°C fără descompunere. La roșu formează oxidul metalului și trioxid de sulf. Sulfatul de bariu se descompune la 1500°C conform reacției :

$$BaSO_4 = BaO + SO_3$$

Sulfaţii metalelor nobile se descompun cu punerea în libertate a metalului. Sulfaţii metalelor trivalente se descompun uşor :

$$2FeSO_4 \overset{650°C}{\rightleftarrows} SO_3 + SO_2 + Fe_2O_3$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \overset{700°C}{\rightleftarrows} 3SO_3 + Fe_2O_3$$

Sulfaţii sînt reduşi de cărbune la temperaturi ce depind de stabilitatea lor formîndu-se ca intermediari sulfuri sau tiosulfaţi şi polisulfuri. Hidrogenul se comportă ca şi carbonul :

$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O$$

$$K_2SO_4 + 4\ C = K_2S + 4CO$$

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

Ultima reacţie stă la baza fabricării litoponului (pigment) :

$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$$

Analizîndu-se structura sulfaţilor cu raze X s-a constatat că ionul SO_4^{2-} are o structură de tetraedru regulat.

Există trei serii izomorfe de sulfaţi. Prima constă din sulfaţii seriei magneziene sau vitriolii cu formula $M''SO_4 \cdot 7H_2O$ (M'' = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn). Vitriolii pierd greu a şaptea moleculă de apă legată prin legături de hidrogen de ionul SO_4^{2-}.

A doua serie este cea a sulfaţilor dubli, schöniţii, după numele celui mai cunoscut $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Magneziul poate fi înlocuit cu : Cu, Fe, Zn etc., iar potasiul cu : Na, Rb, NH_4.

A treia serie este seria sulfaţilor dubli numiţi alauni : $M'SO_4 \cdot M'''(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ în care M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4,Tl şi M''' = Al, Cr, Fe, Mn, Ni şi V. Cel mai cunoscut este alaunul de potasiu şi aluminiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Alaunii cristalizează în sistemul cubic în formă de octaedre mari. Proprietăţile lor în soluţie (de exemplu : conductibilitatea electrică), sînt cele ale unui amestec.

Sulfaţii acizi nu sînt cunoscuţi decît pentru metalele alcaline. Se pot obţine prin cristalizarea soluţiilor de sulfaţi neutri cărora li se adaugă un exces de acid sulfuric sau descompunînd sărurile alcaline cu acid sulfuric la temperatură nu prea înaltă. Sulfaţii acizi sînt săruri foarte solubile.

Recunoaştere şi determinare. Ionii SO_4^{2-} formează cu clorura de bariu un precipitat insolubil în apă şi acizi. Acesta poate fi redus pe cărbune în prezenţa carbonatului de sodiu la sulfuri care înnegresc placa de argint umedă. Cu o soluţie azotică de azotat de mercur (II) se formează un sulfat bazic galben. Gravimetric se determină ca sulfat de bariu. Sulfatul de bariu are tendinţa de a se forma amorf şi semicoloidal. Pentru multiple motive se procedează după o tehnică specială (G. Charlot şi D. Bezier — 1955). Se titrează volumetric cu diclorură

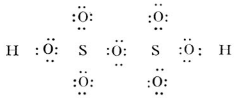
de bariu în prezența rodizonatului de sodiu sau a tetrahidroxichinonei care cu sărurile de bariu dau o colorație roșie în mediu neutru sau slab acid. Ionii sulfat mai pot fi determinați conductometric, amperometric etc.

Întrebuințări. Se utilizează la fabricarea îngrășămintelor agricole (superfosfați), a sulfaților (de sodiu, amoniu, cupru și aluminiu), la rafinarea petrolului, a uleiurilor minerale și a grăsimilor, în industria explozibililor, a coloranților, a medicamentelor. Se utilizează la umplerea acumulatoarelor. Servește la fabricarea acizilor clorhidric, azotic și acetic. Servește în chimia organică la nitrarea celulozei, glicerinei, benzenului sub formă de amestec sulfonitric.

Acidul sulfuric fumans. Acidul pirosulfuric. Trioxidul de sulf se dizolvă în orice proporție în acid sulfuric, formînd acid sulfuric concentrat sau oleum. Sistemul acid sulfuric — trioxid de sulf în raport 1 : 1 este considerat acid pirosulfuric. Acidul sulfuric fumans fumegă deoarece cedează trioxid de sulf. Există diferite tipuri de oleum după excesul de trioxid de sulf. Oleumul 100 % conține numai trioxid de sulf liber.

Punctele de topire ale acidului sulfuric cu un exces de trioxid de sulf sînt joase pentru amestecuri sub 25 % SO_3 și peste 65 % SO_3, adică sînt eutectice. Amestecul de acid sulfuric cu 45 % SO_3 are cel mai înalt punct de topire (65°C) și are compoziția $H_2SO_4 : SO_3 = 1 : 1$, deci corespunde acidului pirosulfuric.

Pentru structura acidului pirosulfuric s-a propus formula (P. Baumgarten — 1931):



Pirosulfații se obțin prin încălzirea sulfaților acizi.

O astfel de combinație există numai în stare solidă. Amestecurile de acid sulfuric și trioxid de sulf se comportă ca niște soluții. Presiunea lor de vapori crește continuu cu concentrația. S-ar putea considera formal că acidul pirosulfuric se obține din două molecule de acid sulfuric, însă aceasta nu este o metodă de preparare. Pirosulfații încălziți se descompun în sulfați neutri și anhidridă sulfurică:

$$MHSO_4 = H_2O + M_2S_2O_7$$

$$M_2S_2O_7 = M_2SO_4 + SO_3$$

Se cunosc pirosulfații de potasiu, taliu, sodiu, litiu și argint în ordinea stabilității descrescînde. Pirosulfatul de litiu a fost preparat încălzind sulfatul de litiu cu anhidrida sulfurică la 300°C (H. Flood, T. Förland

— 1947). Prin acțiunea anhidridei sulfurice asupra sulfaților se obțin pirosulfați. Cel de potasiu $K_2S_3O_{10}$ este stabil pînă la 150°C :

$$K_2S_3O_{10} = K_2S_2O_7 + SO_3$$

Se cunoaște $UO_2S_2O_7$(A. A. W o o l f — 1954). S-au obținut și pirosulfați acizi, adăugînd oleum nu prea concentrat la sulfați neutri (KHS_2O_7, $NH_4HS_2O_7$—R. J. G i l l e s p i e și S. W a s i f—1953). Prin dizolvare în apă pirosulfații trec în sulfați. Spre deosebire de ionul pirosulfit $S_2O_5^{2-}$ ionul $S_2O_7^{2-}$ nu există în soluție.

Acidul ditionic. Sărurile acidului ditionic, ditionații, au fost descoperiți de J. J. W a l t e r și J. L. G a y-L u s s a c în anul 1819, și au fost studiate de F. H e e r e n (1876), K. K l ü s s, K. K r a u t, R. O t t o, D e B a a t (1926), J. S c h r e i b e r (1934) etc. Acidul de la care derivă aceste săruri se deosebește de acizii politionici prin proprietățile, formarea și structura sa. O nomenclatură sistematică l-ar numi acid hexaoxodisulfuric (V) și sărurile sale sulfați (V). Poate fi considerat ca un stadiu intermediar în oxidarea acidului sulfuros la acid sulfuric :

$$2SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2e$$

Acidul ditionic se obține tratînd sarea de bariu cu cantitatea corespunzătoare de acid sulfuric :

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$$

Acidul nu este stabil decît în soluție apoasă. La concentrare se descompune :

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$$

D i t i o n a ț i i. Sărurile acidului ditionic se numesc ditionați (hiposulfați, hipodisulfați). Deși este un acid dibazic se cunosc numai săruri neutre. Ditionații se formează prin oxidarea lentă a soluțiilor de acid sulfuros, sulfiți, pirosulfiți, tiosulfați și tritionați.

Acidul sulfuros este oxidat de anumiți oxizi metalici la acid ditionic. Trecînd un curent de dioxid de sulf printr-o suspensie de dioxid de mangan, răcită cu gheață (0°C) au loc reacțiile :

$$SO_2 + MnO_2 = MnSO_4$$

$$2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2H_2O$$

Tratînd cu hidroxid de bariu precipită manganul sub formă de hidroxid :

$$MnSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Mn(OH)_2$$

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

Se filtrează soluția, iar excesul de hidroxid de bariu se îndepărtează cu un curent de dioxid de carbon. Evaporînd soluția se depun cristale incolore de $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Trecînd un curent de dioxid de sulf printr-o suspensie răcită de hidroxid feric se formează sulfitul de fier (III) roșu, care se descompune formînd sulfit de fier (II)verde și ditionat :

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_3 = Fe_2(SO_3)_3 + 6H_2O$$

$$Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$$

Tratînd cu apă de baritá și filtrînd, rămîne o soluție de ditionat de bariu. H. Bassett și A. J. Henry (1935) pentru a explica mecanismul formării ditionatului consideră că se formează complexul intermediar $Fe(SO_3)_3]^{3-}$. Doi ioni SO_3^{2-} din complexul intermediar cedează fiecare cîte un electron fierului și se unesc spre a da ditionați. Cînd metalul captează doi electroni de la ionul SO_3^{2-} se formează radicalul SO_3, care reacționează cu apa și formează sulfat.

Un mare exces de sulfit tratat cu apă oxigenată formează și puțin ditionat :

$$2BaSO_3 + H_2O_2 = Ba(OH)_2 + BaS_2O_6$$

Dizolvînd selenul în sulfit, la cald, se formează selenotritionat, care se descompune :

$$K_2SeS_2O_6 = Se + K_2S_2O_6$$

Prin calcinarea unor sulfiți [Ag, Fe(III), Mn(III), Co(III) și Ni(III)] se formează ditionați. Astfel, sulfitul de argint poate fi transformat 80 % în ditionat. Se mai formează sulfat și acid sulfuros. Mecanismul de formare se explică prin intermediul unor complecși ca mai sus. Sulfiții pot fi oxidați anodic la ditionați cu electrod de platină (O. Esin-1928—1930). Se pare că ionii SO_3^{2-} nu se unesc simplu cîte doi spre a da $S_2O_6^{2-}$. Probabil se formează apă oxigenată care acționează ca oxidant. De asemenea se pare că anumiți catalizatori influențează și ei:

$$2SO_3^{2-} - 2e = S_2O_6^{2-}$$

În acest caz rezultă și sulfat :

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$$

Cu mai mult succes s-a încercat oxidarea pirosulfiților $M_2S_2O_5$ care dau randamente mai bune cu clor, iod, apă oxigenată, oxigen și permanganat de potasiu. Astfel, cristale uscate de $K_2S_2O_5$, expuse la aerul umed,se oxidează la sulfat și ditionat în proporție de 24 %.

Proprietăți. Acidul ditionic nu poate fi concentrat prea mult fără descompunere (pînă la densitate 1,347, adică 60 %) :

$$H_2S_2O_6 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + H_2SO_4$$

Ditionații sînt greu oxidabili în mediu neutru și la rece, spre deosebire de acizii politionici. Descompunerea are loc mai ușor la cald și în prezența acizilor Se formează dioxid de sulf ușor oxidabil. În soluție apoasă la rece, permanganatul de potasiu, apa de clor, acidul azotic nu au nici o acțiune. La cald se formează acid sulfuric :

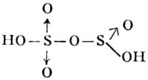
$$H_2S_2O_6 + H_2O + 1/2O_2 = 2H_2SO_4$$

Soluţiile apoase ale ditionaţilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt stabile chiar la fierbere. Ceilalţi ditionaţi suferă o descompunere care începe chiar la temeratura obişnuită. Ditionaţii se descompun ca şi acidul ditionic :

$$K_2S_2O_6 \underset{}{\overset{300°C}{\rightleftarrows}} K_2SO_4 + SO_2$$

Nu sînt oxidanţi. Sînt slab reducători în soluţie concentrată, caldă şi acidă. Din studii röntgenografice şi magnetochimice asupra sării $Cs_2S_2O_6$ rezultă structura ionului $(O_3S\text{-}SO_3)^{2-}$.Se cunoaşte structura ditionatului de sodiu $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ (J. Martinez -1956).

S-a indicat pentru acid şi o structură disimetrică :



Cu raze X s-a stabilit că structura ionului $S_2O_6^{2-}$ constă din două triunghiuri echilaterale perpendiculare pe legătura S — S.
Distanţa S—S = 2,01 Å şi S — O = 1,50 Å. Susceptibilitatea magnetică moleculară a radicalului S_2O_6 este $-56{,}0 \cdot 10^{-6}$,adică dublul valorii grupei sulfit ($-28{,}5 \cdot 10^{-6}$)şi nu a grupei sulfone ($-24 \cdot 10^{-6}$)(P. Pascal — 1923). Din spectrele de absorbţie rezultă echivalenţa atomilor de oxigen (C. Duval şi J. Lecompte — 1943 — 1944).

Determinare. Una din metode constă în oxidarea ditionaţilor cu bicromat de potasiu în soluţie sulfurică şi determinarea iodometrică a bicromatului nereacţionat. Vasudeva Murthy (1953) a elaborat o metodă de dozare a ditionaţilor în prezenţa sulfurilor, sulfaţilor, tiosulfaţilor şi politionaţilor bazată tocmai pe rezistenţa la oxidare.

Acidul tiosulfuric. Chaussier (1799) a preparat prima dată tiosulfatul de sodiu dorind să prepare carbonatul de sodiu, prin reacţia :

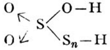
$$2Na_2SO_4 + 3C = Na_2S_2O_3 + 2CO + Na_2CO_3$$

Reducerea sulfatului cu cărbune are loc în a doua etapă pînă la sulfură. Au fost numiţi de J. L. Gay Lussac (1 813) hiposulfiţi, în care caz s-ar putea confunda cu ditioniţii $S_2O_4^{2-}$. O denumire şi mai raţională ar fi trioxotiosulfat (VI), spre a se arăta că provine de la tetraoxosulfat (VI) prin substituţia unui atom de oxigen cu unul de sulf. Bazîndu-se pe analogia formală dintre acidul sulfuric $HO-SO_3H$ şi acidul tiosulfuric $HS-SO_3H$, C. Wagner (1862) a propus numele de tiosulfaţi.

Preparare. Acidul tiosulfuric anhidru a fost preparat de E. Salkowski (1917). Prin acţiunea acizilor asupra tiosulfaţilor se obţine în soluţie acidul tiosulfuric care evoluează lent spre politionaţi. Trecînd un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluţie alcoolică de tiosulfat de plumb uscat se

obţine o soluţie alcoolică de acid tiosulfuric (G i l C a s a r e s şi J. B e a t o — 1923).

Acidul tiosulfuric face parte dintr-o clasă mai generală de compuşi numiţi acizi monosulfonaţi ai sulfanilor. Formula lor generală este $H_2S_xO_3$ cu $x = 2 \ldots 6$. Ei au fost puşi în evidenţă de M. S c h m i d t (1957) sub forma unor eteraţi. Prin acţiunea unui sulfan H_2S_{x-1} dizolvat în eter la — 78°C, asupra anhidridei sulfurice dizolvată în dicloro-difluorură de carbon, se formează acidul $H_2S_xO_3$. Folosind hidrogen sulfurat se obţine un eterat al acidului tiosulfuric $H_2S_2O_3 \cdot 2Et_2O$. Soluţiile eterice sînt stabile la temperatură obişnuită. Stabilitatea scade cu numărul atomilor de sulf. Aceşti acizi au aspect uleios şi se numesc sulfano-monosulfonici ($n \leqslant 5$). Structura acizilor sulfano-monosulfonici se poate formula :



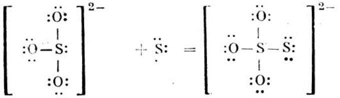
Ei sînt derivaţi sulfonici ai polisulfurilor H_2S_n. Prin acţiunea amoniacului asupra soluţiilor eterice la — 78°C se obţin săruri $(NH_4)_2\,S_xO_3$. Reacţionează cu sulfiţii şi cianurile :

$$H_2S_xO_3 + (x-2)H_2SO_3 = (x-1)H_2S_2O_3$$

$$H_2S_xO_3 + (x-2)HCN = H_2S_2O_3 + (x-2)HCNS$$

Aceşti acizi sînt consideraţi ca stadii intermediare la formarea politionaţilor care se prepară din aceşti acizi prin oxidare cu iod.

T i o s u l f a ţ i i. De la acidul tiosulfuric se cunoaşte o singură serie de săruri şi anume cele neutre. O primă metodă constă în sulfurarea unui sulfit prin fierberea amestecului la 60 — 100°C cu puţină apă în absenţa aerului (L. H a r g r e a v e s şi A. C. D u n n i n g h a m — 1923) :

$M_2SO_3 + S = M_2S_2O_3$ sau 

Impurităţile se filtrează. În cazul utilizării sulfitului de sodiu se separă tiosulfatul respectiv pentahidratat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Reacţia este asemănătoare formal cu cea de oxidare a sulfiţilor. Sulfiţii pot fi sulfuraţi cu ajutorul polisulfurilor (H. B. v a n d e r H e i j d e — 1952) :

$$S_n^{2-} + SO_3^{2-} = S_{n-1}^{2-} + S_2O_3^{2-}$$

Sulful în exces poate reacţiona cu hidroxizii, cu sărurile bazice alcalino-pămîntoase spre a forma polisulfuri şi tiosulfaţi în proporţii diferite (E. S c h u l e k şi E. K o r o s — 1950) :

$$6MOH + 12S = M_2S_2O_3 + 2M_2S_5 + 3H_2O$$

Prin fierberea sau topirea unui amestec de sulf şi carbonat alcalin se obţine un amestec de tiosulfat şi sulfură :

$$3Na_2CO_3 + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3CO_2$$

O metodă comercială de preparare a tiosulfatului de sodiu se bazează pe reacţia :

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

Tiosulfaţii se mai pot obţine prin oxidarea sulfurilor, sulfurilor acide si polisulfurilor. Se utilizează ca oxidant oxigenul din aer, dicromatul de potasiu sau dioxidul de mangan ·

$$2CaS_5 + 3O_2 = 2CaS_2O_3 + 6S$$

$$2M_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2M_2S_2O_3 + 3K_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$$

$$2M_2S + 8MO_2 + H_2O = M_2S_2O_3 + 2MOH + 4M_2O_3$$

$$2NaHS + 2O_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Pornind de la reacţia H. Wackenroder între hidrogenul sulfurat şi acidul sulfuros se obţine în mediu aproape neutru un amestec de acid tritionic şi tiosulfuric, iar în mediu alcalin aproape numai acid tiosulfuric. Reacţiile globale ale căror mecanisme au fost studiate de H. B. van der Heijde (1952) şi M. B. Neiman şi colab, (1952) se pot scrie pentru un mediu neutru şi alcalin :

$$H_2S + 4HSO_3^- = S_2O_3^{2-} + S_3O_6^{2-} + 3H_2O$$

$$2HS^- + 4HSO_3^- = 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$

Trecînd un curent de hidrogen sulfurat şi de dioxid de sulf în proporţie de 2 : 1 printr-o soluţie de hidroxid de sodiu şi întrerupînd procesul înainte de neutralizare spre a nu se forma politionaţi se obţine cantitativ tiosulfat :

$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$$

Sulfurile metalelor alcaline şi alte sulfuri mai solubile (Mn, Fe) formează cu dioxidul de sulf, tiosulfaţi şi sulf :

$$3SO_2 + 2M_2S = 2M_2S_2O_3 + S$$

Prin acţiunea iodului asupra unui amestec de sulfiţi şi sulfuri se formează cantitativ tiosulfaţi :

$$Na_2S + Na_2SO_3 + I_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaI$$

Această reacţie se poate executa electrolitic cu anod de platină în soluţie alcalină şi densitate slabă de curent.

S-a semnalat apariţia tiosulfaţilor în produşii de pirogenare ai ditionitului :

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2$$

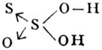
Tratînd tritionatul de potasiu cu fluorosilicații, tartrații și percloratii unor metale grele (Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Bi) se formează tiosulfați și sulfat care se poate separa tratînd cu carbonat de sodiu.

Proprietăți fizice și chimice. Acidul tiosulfuric este un acid puternic, ca și acidul sulfuric. Prima constantă de disociere nu se cunoaște exact, iar a doua este $K_{II} = 5{,}7 \cdot 10^{-2}$:

$$H_2S_2O_3 \rightleftarrows H^+ + HS_2O_3^-$$

$$HS_2O_3^- \rightleftarrows H^+ + S_2O_3^{2-}$$

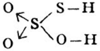
Formula acidului tiosulfuric



concordă cu faptul că în reacția dintre un sulfit și sulf radioactiv se formează tiosulfat, care descompus cu un acid reface sulfitul inactiv. Hidroliza tiosulfaților metalelor grele:

$$M_2S_2O_3 + H_2O = M_2S + H_2SO_4$$

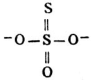
se explică prin formula



Problemele acestea nu se mai pun cînd este vorba de ionul respectiv. Prin succesiunea de reacții de mai jos, A. Buch Andersen utilizînd sulf radioactiv S^x a demonstrat că cei doi atomi de sulf din ionul tiosulfat nu sînt echivalenți din punct de vedere structural:

$$S^x + SO_3^{2-} \longrightarrow [SSO_3^{2-}]^x \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H^+} S^x + SO_3^{2-} \\ \xrightarrow[Sol]{Ag^+} S^{x2-} + SO_3^{2-} \end{cases}$$

Atît din studiul cu raze X al sării $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (N. A. Brunt — 1946) cît și din spectrul Raman s-a tras concluzia că ionul $S_2O_3^{2-}$ are o structură tetraedrică. Distanța între cei doi atomi de sulf este 0,97 Å compatibilă cu un caracter de dublă legătură. Refracția ionică și spectrală în domeniul ultraviolet confirmă structura:



Spectrul de emisie de raze X al tiosulfaților (A. Faeszler și M. Goehring — 1952) prezintă un triplet ce poate fi considerat ca o supra-

punere a frecvenţelor unui sulfat şi a unei sulfuri, ceea ce demonstrează că atomii de sulf central şi extern sînt în treptele de oxidare S^{6+} şi S^{2-}. Totuşi, pe baza refracţiei, A. A. Grinberg (1948) consideră atomul intern tetravalent şi cel extern neutru. P. Ray şi S. N. Manlik (1931) consideră că ar exista două forme diferite prin poziţia sarcinii anionului : $S \cdot SO_2O^{2-}$ şi OSO_2S^{2-}. Ionul $S_2O_3^{2-}$ nu este reductibil polarografic, însă apare o treaptă la $-0{,}145$ V ca urmare a formării unui complex cu mercurul :

$$2S_2O_3^{2-} + Hg \rightleftarrows [Hg(S_2O_3)_2]^{2-} + 2e$$

Tiosulfaţii metalelor alcaline sînt stabili în stare solidă şi chiar în soluţie. Cei ai metalelor grele se transformă în sulfuri (Pb, Hg, Ag) în timp ce alţii (Cr, Al, Zn) nici nu există. Aceasta se datoreşte instabilităţii acidului. Soluţiile de tiosulfaţi sînt descompuse de acizi sub *p*H 4,6. Apar amestecuri în care s-a semnalat sulf, sulfat, sulfit, tiosulfat, tri, tetra şi pentationat etc. Acţiunea acidului clorhidric la fierbere se manifestă printr-o descompunere rapidă după reacţia :

$$21H_2S_2O_3 = 17SO_2 + 19S + H_2SO_4 + H_2S_5O_6 + 19H_2O$$

iar în mediu puternic acid şi la cald se obţine cantitativ sulf şi sulfat :

$$3M_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 4S + 3M_2SO_4 + H_2O$$

Tiosulfaţii pot fi reduşi la sulf sau sulfură de reducători energici (Al, Cu_2Cl_2 $SnCl_2$). De cele mai multe ori ei acţionează ca reducători. Tiosulfatul de sodiu care prezintă cea mai mare importanţă economică se prepară din sulf şi sulfit, prin oxidarea polisulfurilor, folosind apele mame de la fabricarea sulfurii de sodiu sau ca produs secundar la fabricarea coloranţilor organici cu sulf. Cristalizează din soluţie sub formă de cristale monoclinice, transparente cu formula $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. La 48,5°C se topeşte în apa de cristalizare, iar topitura obţinută şi răcită puternic se menţine mult timp. Prin agitare, frecare cu o baghetă de sticlă sau prin însămînţare cu un cristal de tiosulfat se produce o cristalizare bruscă şi se degajă o mare cantitate de căldură. Se dizolvă circa 50 g sare anhidră în 100 g apă la 0°C. La 200°C se dismută :

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

Prin şedere îndelungată la aer, soluţiile de tiosulfaţi îşi schimbă *p*H-ul, ceea ce poate proveni în parte dintr-o oxidare cu aer la tetrationaţi. În mediu neutru sau acid, iodul oxidează tiosulfatul cantitativ la tetrationat :

$$2M_2S_2O_3 + I_2 = 2MI + M_2S_4O_6$$

Reacţia este importantă din punct de vedere analitic şi preparativ. Reacţia tiosulfaţilor cristalini, cu iodul are loc uşor pentru cei hidrataţi cu cinci şi şase molecule de apă şi greu cu mai puţine, ceea ce se explică prin momentul de dipol mare al apei care măreşte distanţa dintre ioni, scade energia reticulară şi creşte astfel reactivitatea. S-a admis că în reacţia unui tiosulfat cu sarea de fier (III) se formează un complex roşu $(FeA_2)_2$

($S_2O_3M_2$) care se scindează în sarea de fier (II) FeA_2 şi tetrationat $(S_2O_3M)_2$ sau se formează un intermediar $Fe(S_2O_3)^+$. Deşi studiile spectrale nu scot în evidenţă mai mult decît un complex, totuşi s-a indicat şi $[Fe(S_2O_3)_2]^-$. Culoarea este datorită unor tranziţii electronice *d-d* interzise în stratul electronic al Fe(III). Oxidanţii slabi ca sărurile de cupru (II), de fier (III) şi de ceriu (IV), acţionează la fel ca iodul. Bromul, clorul şi permanganatul de potasiu oxidează tiosulfatul la sulfat. Mecanismul reacţiei a fost studiat de E. A b e l (1952). În mediu alcalin, tiosulfatul se oxidează la sulfat. Un exces de tiosulfat este oxidat de azotitul de sodiu în mediu acid conform reacţiei :

$$6S_2O_3^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ = 3S_4O_6^{2-} + N_2 + 4H_2O$$

Un amestec de iodură-iodat reacţionează cu tiosulfatul numai în prezenţa sărurilor de aluminiu sau beriliu la $pH < 7$:

$$Al_2(SO_4)_3 + KIO_3 + 5KI + 3H_2O + 6Na_2S_2O_3 = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3Na_2S_4O_6 + 6NaI$$

În mediu alcalin, permanganatul de potasiu acţionează conform reacţiei :

$$8KMnO_4 + 3M_2S_2O_3 + H_2O = 3M_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 2KOH + 8MnO_2$$

Fiind un puternic acceptor de electroni, ionul periodat reacţionează rapid cu tiosulfaţii, iar persulfaţii îi transformă în tetrationaţi :

$$S_2O_8^{2-} + 2S_2O_3^{2-} = 2SO_4^{2-} + S_4O_6^{2-}$$

O reacţie interesantă are loc cu oxidul de azot :

$$S_2O_3^{2-} + 8NO + 2OH^- = 2\ [(NO)_2SO_3]^{2-} + 2N_2O + H_2O$$

Vanadaţii oxidează cantitativ tiosulfatul de sodiu la tetrationat în acid sulfuric diluat sau în acid acetic, dacă se foloseşte ionul de cupru (II) drept catalizator.

Apa oxigenată oxidează în mediul acid tiosulfaţii la tetrationaţi. Ionii de cupru divalent favorizează transformarea în tritionaţi :

$$4Na_2S_2O_3 + 8H_2O_2 = 2Na_2S_3O_6 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$$

În mediul alcalin şi la cald, tiosulfatul de sodiu este oxidat cantitativ la sulfat :

$$Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O$$

Tiosulfaţii pot fi oxidaţi electrolitic la tetrationaţi în soluţie glicolică acidă şi tamponată cu anod de platină lustruit :

$$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e$$

Tiosulfaţii sînt reduşi de cărbune la sulfură :

$$Na_2S_2O_3 + 3C = Na_2S_2 + 3CO$$

Cu clorura de mercur (II) tiosulfaţii formează un compus greu solubil şi rezultă acid clorhidric care se poate doza şi poate da indicaţii asupra cantităţii de tiosulfat :

$$2S_2O_3^{2-} + 3HgCl_2 + 2H_2O = HgCl_2 \cdot 2HgS + 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + 4H^+$$

Reacţia aceasta executată cu sulf marcat 35 în poziţia internă arată că este puţin probabil ca sulful extern să se transforme în sulfat (H. B. van der H e i j d e şi A. H. W a t e r s Jr —1952). Cu azotatul de argint are loc la rece reacţia :

$$2AgNO_3 + M_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S + 2MNO_3$$

iar cu cianura de mercur (II) se poate scrie reacţia globală :

$$Hg(CN)_2 + 2M_2S_2O_3 + 2MOH = HgS + M_2SO_3 + MSCN + MCN + M_2SO_4 + H_2O$$

Cu produşii de hidroliză ai mono şi diclorurii de sulf au loc reacţiile :

$$S_2^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = S_6O_6^{2-}$$

$$S^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = S_5O_6^{2-}$$

Tiosulfaţii dizolvă dioxidul de sulf cu o culoare galbenă (F. F o e r s t e r şi I. V o g e l — 1926) :

$$S_2O_3^{2-} + SO_2 \rightleftarrows [S_2O_3 \ldots SO_2]^{2-}$$

Compusul astfel rezultat este un stadiu spre politionaţi. Ionul tiosulfat poate funcţiona ca ligand într-o serie de combinaţii complexe. Astfel în cazul argintului s-au pus în evidenţă : $Sr[Ag_2(S_2O_3)_2]H_2O$, $Sr_2[Ag_2S_2O_3)_3] \cdot 6H_2O$, $Ca[Ag_2(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$. Se cunosc ionii $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$, $[AgS_2O_3]^-$ şi $[Ag(S_2O_3)_5]^{9-}$ (S. A g h i h o v a şi J. M a t s u d a —1952). De la diclorura tetraaminoplatinei (II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, D. I. R y a b c h i k o v (1940) a obţinut succesiv : $[Pt(NH_3)_4]S_2O_3$, $Na_2[Pt(NH_3)_2(S_2O_3)_2] \cdot 6H_2O$, compuşi *trans* ca $Pt(NH_3)_2 \cdot S_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2[Pt(NH_3)_2(S_2O_3)_2]$ şi săruri de la complexul *cis* $[Pt(NH_3)_2Cl(S_2O_3)]^-$ etc. Anhidrida arsenoasă, triclorura de arsen, compuşii bismutului şi antimoniului formează cu tiosulfaţii în mediu acid săruri de tipul : $As(S_2O_3)_3$, care sînt solubile în apă. În alcool se descompun în trisulfură de diarsen şi tritionaţi instabili.

Pe cale polarografică s-au studiat echilibrele de disociere a unor compuşi ai cuprului monovalent : $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$, $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[CuS_2O_3]^-$ (U. F. T o r o p o v a —1958). S-au studiat reacţii de schimb între un tiosulfat şi un sulfit, la 100°C (D. P. A m e s şi J. E. W i l l a r d —1951), arătîndu-se că se formează un complex activat de tipul $(O_3S-S-SO_3]^{4-}$ rezultat din ciocnirea SO_3^{2-} cu $S_2O_3^{2-}$. Cu o viteză mare au loc reacţii de schimb cu politionaţii (O. F o s s —1947).

R e c u n o a ş t e r e şi d e t e r m i n a r e. Soluţiile de tiosulfaţi se oxidează cu oxigenul din aer sau cu unele bacterii în tetrationat. Ionii de

cupru favorizează oxidarea de către aer. Tiosulfatul poate fi recunoscut deoarece cu acizii pune în libertate sulf și formează cu sărurile de argint și cupru sulfuri negre. Reacția dintre tiosulfat și iod se poate urmări nu numai în prezența amidonului ci și amperometric. Tiosulfatul de sodiu reacționează cu tiocianatul de argint punînd în libertate ionii SCN^-, care formează cu sărurile de fier sau de aluminiu o colorație intensă ce poate fi baza unei determinări colorimetrice.

Întrebuințări. Soluția de tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ dizolvă ușor halogenurile de argint. Din această cauză se întrebuințează în fotografie sub numele de „fixator" pentru dizolvarea halogenurii de argint (AgCl, AgBr) rămasă nemodificată pe plăcile și filmele fotografice după expunere și developare. Tiosulfatul de amoniu are o acțiune și mai rapidă.

Reacția dintre iod și tiosulfat stă la baza unui capitol al chimiei analitice : iodometria. Soluția brună de iod se decolorează la tratare cu tiosulfat. Se poate titra iodul în prezența amidonului cu o soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută.

Tiosulfatul de sodiu nu este toxic. Doza pentru un adult este de circa 12 g pe zi. El are interesante proprietăți terapeutice, jucînd un rol de sensibilizator în anumite afecțiuni alergice.

Pe baza reacției cu clorul, tiosulfatul se întrebuințează în industria textilă ca anticlor :

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

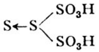
Este folosit și în tăbăcării pentru reducerea dicromatului.

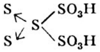
Acizii politionici. Acizii politionici au formula $H_2S_xO_6$ cu x egal sau mai mare decît trei. Acizii politionici pot fi considerați ca acizi disulfonați proveniți de la sulfani.

O contribuție importantă în acest domeniu a adus M. Schmidt (1957) care a indicat reacții de preparare a sărurilor $K_2S_6O_6$, $K_2S_8O_6$, $K_2S_{10}O_6$ aproape pure și a unor acizi sintetizați în mediul anhidru sau în soluție. Prin acțiunea unui mol de $H_2S_xO_3$ sau de H_2S_x ($x = 3-6$) în eter cu unul sau doi moli de anhidrină sulfurică dizolvată în CCl_2F_2 la $-78°C$ se obțin dieterați ai acizilor $H_2S_xO_6$. Dieterații acizilor $H_2S_6O_6$ și $H_2S_7O_6$ se obțin evaporînd dizolvantul. I. V. Wanitskii și I. N. Valanchunas (1954) au preparat un octationat. Acești acizi nu sînt cunoscuți decît în soluție mai mult sau mai puțin concentrată.

Reacția dintre hidrogenul sulfurat și dioxidul de sulf a fost studiată de H. Wackenroder (1846) al cărui nume îl poartă soluția. Prin lucrările lui Ch. Langlois (1840) s-a cunoscut acidul tritionic, prin acelea ale lui J. Fordos și A. Gélis (1843) acidul tetrationic. A. Debus (1888) a preparat acidul hexationic și penta- și hexationați. Alți acizi superiori cu $n = 7$, 8, 10 și 12 au fost semnalați de M. Schmidt (1957). S-au descris compuși chiar cu $n \cong 80$.

Acidul tritionic are structura unui acid tiopirosulfuric (tiodisulfuric). Legătura S—S—S nu este liniară. Se poate presupune că ceilalţi acizi politionici se formează prin adiţia sulfului la atomul central de sulf. O astfel de legătură trebuie presupusă mai slabă decît legăturile din lanţul de sulf. Reacţii de schimb cu sulf radioactiv şi alte considerente resping această configuraţie care ar conferi acizilor superiori structuri de tipul :


acid tetrationic

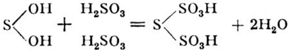

acid pentationic

Pare nesigur ca un atom de sulf divalent ca sulful central al tritionatului să adiţioneze sulf printr-un dublet. Sulful se poate lega lateral dacă atomii de sulf din lanţ sînt mai puţin electronegativi decît cei care se leagă lateral. Electronegativitatea atomilor din lanţ depinde de grupele asociate. În politionaţi, atomii de sulf din lanţ trebuie să fie mai electronegativi decît atomii de sulf care se leagă lateral.

Dintre mecanismele de formare probabile poate fi menţionat cel care consideră că în reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi dioxidul de sulf rezultă ca fază finală sulf, însă intermediar s-ar forma acid sulfoxilic :

$$H_2SO_3 + H_2S = H_2SO_2 + H_2O + S$$

Excesul de acid sulfuros ar reacţiona cu acidul sulfoxilic pentru a forma acid tritionic, care cu sulf ar forma acid tetrationic şi pentationic :



$$H_2S_3O_6 + S = H_2S_4O_6; \quad H_2S_4O_6 + S = H_2S_5O_6$$

Apariţia acidului sulfoxilic ca intermediar în formarea politionaţilor este nesigură. A. F a v a şi D. D i v a (1953) consideră că descompunerea tritionatului şi tetrationatului se poate explica fără intervenţia acidului sulfoxilic. Reacţia depinde de concentraţia ionilor de hidrogen :

$$2S_3O_6^{2-} + 6HO^- = S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O$$

$$2S_4O_6^{2-} + 6HO^- = 3S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 3H_2O$$

S-a putut arăta că apar şi alţi produşi în reacţiile de mai sus. În soluţie acidă, politionaţii se descompun cu timpul rezultînd acid sulfuric, acid sulfuros şi sulf :

$$H_2S_{3+n}O_6 = H_2S_3O_6 + nS$$

$$H_2S_3O_6 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

În soluție alcalină, politionații se descompun foarte ușor în tiosulfați și sulfiți :

$$2Na_2S_3O_6 + 6NaOH = Na_2S_2O_3 + 4Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Preparare. 1. Prin acțiunea unei soluții de anhidridă sulfurică în difluordiclormetan răcită la $-78°C$ asupra unei soluții eterice a unui sulfan H_2S_n se formează acizi mono și polisulfan-monosulfonici HS_xSO_3H ($HS - SO_3H = H_2S_2O_3$). Cu exces de trioxid de sulf se formează acizi politionici. Cel mai stabil este acidul hexationic. Acizii politionici care conțin între șase și zece atomi de sulf în moleculă nu se obțin decît în soluție.

$$H - S_n - H + 2SO_3 = HSO_3 - S_n - SO_3H$$

Acizii politionici precipită din soluția concentrată ca dieterați $H_2S_{n+2}O_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Soluțiile lor, mai stabile, precipită cu amoniacul $(NH_4)_2S_{n+2}O_6$ iar cu o soluție alcoolică sau acetică de acetat de potasiu, sarea de potasiu :

$$H_2S_{n+2}O_6 + 2K(CH_3CO_2) = K_2S_{n+2}O_6 + 2CH_3COOH$$

Sărurile tratate cu o soluție eterică de acid clorhidric la $-30°C$ formează din nou eterați :

$$Na_2S_{n+2}O_6 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_{n+2}O_6$$

2. Monoclorura de sulf hidrolizează direct sau reacționează cu sulfiții, acizii sau tiosulfații spre a forma acizi politionici (W. S p r i n g —1873, A. D e b u s —1888, E. N o a c k —1925). Ca stadiu primar al hidrolizei s-a admis formarea acidului tiosulfuros simetric $S_2(OH)_2$ (A. F a v a —1951) sau acidul tiosulfuros asimetric $HSSO_2H$ (H. B. van der H e i j d e —1954 :

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = S_2(OH)_2 + 2HCl$$

Cu acid sulfuros se formează tetrationat și cu exces de acid sulfuros, tiosulfat și tritionat (R. K. E r e m e n k o și A. I. B r o d s k i i —1955) :

$$S_2(OH)_2 + 2H_2SO_3 = H_2S_4O_6 + 2H_2O$$

$$S_4O_6^{2-} + HSO_3^- = S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+$$

În prezența tiosulfatului adăugat sau rezultat mai sus se formează hexationat, care cu sulfitul formează pentationat :

$$S_2(OH)_2 + 2H_2S_2O_3 = H_2S_6O_6 + 2H_2O$$

Folosind diclorura de sulf SCl_2 și ținînd seama de hidroliza acesteia s-a propus mecanismul (M. B. G o e h r i n g —1947) :

$$SO + H_2O \rightleftarrows S(OH)_2 \rightleftarrows S^{2+} + 2OH^-$$

$$S^{2+} + 2SO_3^{2-} = S_3O_6^{2-}$$

$$S^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = S_5O_6^{2-}$$

S-ar putea obține pe această cale și acizi politionici superiori (I. V. Yanitskii, E. I. Potsanskas —1953):

$$H_2S_5O_6 + (n-5)H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2S_nO_6 + (n-5)H_2SO_3$$

Formarea acidului sulfoxilic și a oxidului SO n-au putut fi puse în evidență.

3. Reacția dintre acidul sulfuros și hidrogenul sulfurat cu formare de acizi politionici are loc numai în prezența urmelor de apă. Reacția depinde de raportul $SH_2 : SO_2$. Mecanismele propuse pentru această reacție pornesc de la ipoteza formării acidului tiosulfuros. H. Stamm și M. Goehring (1945) atribuie acidului tiosulfuros o structură simetrică, iar N. B. van der Heijde (1954) o structură asimetrică :

$$H_2S + SO_2 \rightleftarrows S_2(OH)_2 \rightleftarrows S_2^{2+} + 2OH^-$$

$$H^+ + HS^- + SO_2 \rightleftarrows HSSO_2H$$

Argumentînd apariția acidului tiosulfuros H. Stamm și H. Wintzer (1938) dau posibilitatea aplicării formării acidului tetrationic :

$$S_2(OH)_2 + 2H_2SO_3 \rightleftarrows H_2S_4O_6 + 2H_2O$$

Reacțiile de formare a sulfului, a acizilor tiosulfuric și hexationic se pot scrie :

$$S_2(OH)_2 + H_2S = 3S + 2H_2O$$

$$S + HSO_3^- \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + H^+$$

$$S_2(OH)_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows S_6O_6^{2-} + 2H_2O$$

De la acizii tetra și hexationic se formează acizi tri și pentationic conform reacțiilor :

$$S_4O_6^{2-} + HSO_3^- = S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+$$

$$S_6O_6^{2-} + HSO_3^- = S_5O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+$$

Se poate admite formarea acidului sulfoxilic ca produs intermediar (F. Foerster și J. Janickis—1931—1935, M. Goehring—1952):

$$H_2O + H_2S_2O_2 + H_2SO_3 = 3H_2SO_2$$

$$S_2(OH)_2 + H_2S = S(OH)_2 + H_2S_2$$

$$S_2(OH)_2 = S(OH)_2 + S$$

Acidul sulfoxilic poate da naștere unui echilibru de tipul :

$$S(OH)_2 \rightleftarrows S^{2+} + 2HO^-$$

Ionii S^{2+} reacționează cu acidul sulfuros și tiosulfuric astfel :

$$S^{2+} + 2HSO_3^- = S_3O_6^{2-} + 2H^+$$

$$S^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = S_5O_6^{2-}$$

Acidul sulfoxilic se pare că intervine mai ales în cazul unor soluţii neutre. Folosind hidrogen sulfurat radioactiv H. B. v a n d e r H e i j d e (1954) a precizat intervenţia acidului sulfoxilic.

Altă teorie consideră apariţia ca intermediar a hidratului de sulf H_2S_xO. Formarea sulfului şi acizilor politionici s-ar explica prin reacţii de tipul :

$$8HS_3OH \rightleftarrows 3HS_8OH + 5H_2O \rightleftarrows 3\ S_8 + 8H_2O$$

$$HS_xOH + H_2O = HOS_{x-1}OH + H_2S$$

$$HOS_x OH + 2SO_3H^- = O_3SS_xSO_3^{2-} + 2H_2O$$

4. O altă serie de reacţii de preparare a acizilor politionici se bazează pe oxidarea tiosulfaţilor. Se ştie că în soluţie neutră sau acidă oxigenul şi iodul formează cantitativ tetrationat (J. F o r d o s şi A. G è l i s —1842) :

$$2M_2S_2O_3 + I_2 = 2MI + M_2S_4O_6$$

În mediu cu pH mai mare oxidarea poate merge pînă la sulfat. Dioxidul de plumb reacţionează cu tiosulfatul de plumb în prezenţa acidului sulfuric şi formează tetrationat :

$$2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

La fel se comportă sărurile de fier (III), cupru (II), ceriu (IV), permanganatul de potasiu în mediu neutru sau acid. Cu clorul, hipocloriţii, cloraţii, acidul cloric, peroxidisulfaţii şi acidul cromic se obţine un amestec de sulfat, tetrationat şi uneori sulf :

$$S_2O_8^{2-} + 2S_2O_3^{2-} = 2SO_4^{2-} + S_4O_6^{2-}$$

5. Soluţiile de tiosulfaţi sînt descompuse de acizi la pH 4,6. Soluţia limpede depune la început sulf, probabil din compuşi intermediari. Această soluţie are acţiune reducătoare, probabil datorită unei anhidride tiosulfurice, a unui oxid de sulf sau a unui compus politionic. Analizîndu-se amestecul s-au găsit : sulf, sulfit, sulfat, polisulfuri şi acizi politionici. Proporţia depinde de concentraţia acidului, temperatură, timp de acţiune, prezenţa sau absenţa catalizatorilor (E. H. R i e s e n f e l d şi G. S y d o w —1928), raportul HCl :$S_2O_3^{2-}$. Drept catalizatori s-au utilizat oxizii de arsen, azot, antimoniu, staniu, molibden etc. Lucrînd cu sulfit acid de potasiu se obţin numai tritionaţi :

$$H_2S_2O_3 + 4KSO_3H = 2K_2S_3O_6 + 3H_2O$$

La începutul reacţiei cu acizii se obţin politionaţi cu conţinut ridicat de sulf, superior lui zece, foarte instabili (A. K u r t e n a c k e r şi K. M a t e j k a —1936).

6. Prin hidroliza sulfului se pot obţine direct acizii sulfuric şi pentationic. Hidroliza polisulfurilor, a tetrasulfurilor de tetraazot N_4S_4, a soluţiilor de sulfiţi sau sulfiţi acizi furnizează politionaţi.

Proprietăți fizice și chimice. Acizii politionici sînt diacizi puternici. Sînt cunoscuți în soluție. Stabilitatea lor scade cu concentrația. Sînt instabili și în mediu anhidru.

Una din cele mai vechi ipoteze asupra structurii acizilor politionici consideră că ei constau din lanțuri neramificate (C. W. Blomstrand — 1870, D. I. Mendeleev —1870) :

$$^{-}O_3S - S - SO_3^- \; ; \; ^{-}O_3S - S - S - SO_3^- \; ;$$

$$^{-}O_3S - S - S - S - SO_3^- \; ; \; ^{-}O_3S - S - S - S - S - SO_3^-$$

Un mare număr de lucrări asupra preparării și reacțiilor lor, conchid asupra structurii liniare pe care O. Fross (1941—1954) o formulează astfel :
$(^{-2}O_3SS)(SO_3)$ sau $(^{-2}O_3S)(S^{2+})(SO_3^{2-})$ pentru ionul tritionat
$(O_3SS)(SSO_2^{2-})$ sau $(^{-2}O_3S)(S^{2+})(SSO_3^{2-})$ pentru ionul tetraionat. Cu sulf radioactiv ^{35}S s-au adus argumente în favoarea structurii liniare (E.O. Fischet și W. Hieber —1953). Ipoteza aceasta este în acord cu faptul că sulful posedă șase electroni de valență și își completează stratul cu un dublet :

$$:\ddot{\underset{..}{S}} + \ddot{\underset{..}{S}}: = :\ddot{\underset{..}{S}} : \ddot{\underset{..}{S}}:$$

Studiul politionaților cu raze X confirmă o structură liniară însă neplană. În soluție apoasă, tritionații (sărurile acidului tritionic) sînt cele mai instabile. Tetra, penta, hexationații se aseamănă mai mult și sînt mai stabili. Aceste soluții se stabilizează cu diferite substrate (fosfați, borați etc.)

Tri și tetrationații se reduc polarografic după mecanismul :

$$S_3O_6^{2-} + 2e = S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-} \; ; \; S_4O_6^{2-} + 2H_2O + 2e = 4HSO_2^-$$

Acizii politionici sînt reducători. Agenții oxidanți puternic îi transformă în sulfați. În mediu acid, la un $pH \cong 12$ și în soluție foarte alcalină, descompunerea acidului tritionic și a tritionaților are loc după reacțiile :

$$H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + S + SO_2$$

$$S_3O_6^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2H^+$$

$$2S_3O_6^{2-} + 6HO^- = S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O$$

Tetrationații sînt solubili în apă și stabili. Descompunerea este determinată de ridicarea temperaturii și de pH :

$$2S_4O_6^{2-} + 6OH^- = 3S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 3H_2O$$

Cu sulfitul format, tetrationatul reacționează formînd tritionat și tiosulfat. Ținînd seama de aceasta se scrie reacția globală pentru pH 11,5 :

$$4S_4O_6^{2-} + 6HO^- = 5S_2O_3^{2-} + 2S_3O_6^{2-} + 3H_2O$$

Cînd *p*H-ul scade peste reacția de mai sus se poate suprapune și reacția (*p*H 8,9) :

$$2S_4O_6^{2-} = S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$$

Deci reacția globală se poate scrie :

$$8S_4O_6^{2-} + 6HO^- = 5S_2O_3^{2-} + 4S_3O_6^{2-} + 2S_5O_6^{2-} + 3H_2O$$

Cînd soluția este neutră, tetrationatul este stabil. Pe baza cercetărilor lui O. Foss se ajunge la concluzia că pentationații se descompun la *p*H—4 după reacția :

$$2S_5O_6^{2-} + 6HO^- = 5S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$

iar în mediu mai puțin alcalin penta și hexationații se descompun după reacțiile (O. Foss —1943) :

$$[S(S_2O_3)_2]^{2-} + HO^- \rightleftarrows [S(S_2O_3)(OH)]^- + S_2O_3^{2-} = [(S_2O_3)_2]^{2-} + S + OH^-$$

$$[S_2(S_2O_3)_2]^{2-} + HO^- \rightleftarrows [S_2(S_2O_3)(OH)]^- + S_2O_3^{2-} = [S(S_2O_3)_2]^{2-} + S + OH^-$$

Toți acizii politionici reacționează cam în același fel cu clorura mercurului (II) :

$$2S_nO_6^{2-} + 3HgCl_2 + 4H_2O = HgCl_2 \cdot 2HgS + 8H^+ + 4Cl^- + 4SO_4^{2-} + (2n - 6)\ S$$

Este posibilă titrarea cantitativă a acidului cu hidroxid de potasiu în prezența fenolftaleinei. (R. R. Yoy —1953). Reacțiile politionaților cu sulfiții micșorează gradul politionatului pînă la tritionați :

$$M_2S_6O_6 + M_2SO_3 = M_2S_5O_6 + M_2S_2O_3$$

$$M_2S_5O_6 + M_2SO_3 = M_2S_4O_6 + M_2S_2O_3$$

$$M_2S_4O_6 + M_2SO_3 = M_2S_3O_6 + M_2S_2O_3$$

În mediu neutru reacțiile sînt cantitative. Cianurile acționează la rece asupra politionaților, înlocuindu-se o grupă S_2O_3. Reacțiile globale sînt (O. Foss — 1947) :

$$S_3O_6^{2-} + CN^- + OH^- = SO_3^{2-} + HSO_4^- + SCN^-$$

$$S_4O_6^{2-} + CN^- + OH^- = S_2O_3^{2-} + CNS^- + HSO_4^-$$

$$S_5O_6^{2-} + 4CN^- + H_2O = S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2SCN^- + 2HCN$$

$$S_6O_6^{2-} + 3CN^- + HO^- = S_2O_3^{2-} + 3CNS^- + HSO_4^-$$

Azidele reacționează cu tetrationatul spre a forma tiosulfat și azot (N. Hofman-Bang 1951) :

$$S_4O_6^{2-} + 2N_3^- = 2S_2O_3^{2-} + 3N_2$$

Reacţiile politionaţilor cu sulfurile sînt lente cu tritionatul şi rapide cu ceilalţi.

Politionaţii se transformă în tiosulfaţi şi sulf :

$$S_3O_6^{2-} + S^{2-} = 2S_2O_3^{2-}$$

Mecanismul acestor reacţii a fost amplu studiat (O. F o s s, M. B. G o e h r i n g, C h. J. N a n s e n, F. F o e r s t e r etc.).

Pe baza hidrolizei în mediu slab acid sau alcalin se admite că tritionaţii au formula (SO_3) $(S_2O_3^{2-})$. În reacţiile cu cianura, sulfitul şi ionii de etilxantaţi, ionul tetrationat $S_4O_6^{2-}$ se comportă ca şi cînd ar avea formula (O_3S_2) $(S_2O_3^{2-})$. În reacţiile lor cu piperidina şi ionii de hidroxid ca şi în rearanjările în tritionaţi şi pentationaţi, tetrationaţii se comportă ca şi cînd ar fi compuşi din (O_3S^{2-}) (S^{2+}) $(S_2O_3^{2-})$. Penta şi hexationaţii se descompun corespunzător formulei $(O_3S_2^{2-})$ (S^{2+}) (1 sau 2) $(S_2O_3^{2-})$ în reacţiile cu cianurile, sulfaţii şi cu cantităţi mici de dietilditiocarbonat.

A c i d u l t r i t i o n i c ş i t r i t i o n a ţ i i. Acidul tritionic $H_2S_3O_6$ nu a putut fi izolat. Există în soluţie cînd se descompune o sare cu acizi percloric, tartric sau fluorosilicic. M. S c h m i d t (1957) a obţinut acidul anhidru în mediu eteric prin acţiunea trioxidului de sulf asupra unei soluţii eterice de acid tiosulfuric :

$$H_2S_2O_3 + SO_3 = H_2S_3O_6$$

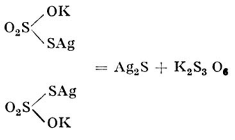
C h. L a n g l o i s (1840) a preparat tritionatul de potasiu prin reacţia dintre sulf şi sulfit acid de potasiu la 50—60°C. Amestecul de sulfat şi tritionat se separă prin cristalizare. G. C h a n c e l şi E. D e a c o n (1863) au saturat cu dioxid de sulf un amestec de sulfură şi sulfit acid :

$$4KHSO_3 + K_2S + 4SO_2 = 3K_2S_3O_6 + 2H_2O$$

Mai uşor se poate prepara din tiosulfat, sulfit acid şi dioxid de sulf în prezenţa unei mici cantităţi de arsenit de sodiu (C. J. H a n s e n — 1933) :

$$Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3 + 2SO_2 = 2Na_2S_3O_6 + H_2O$$

Tritionaţii se mai formează prin descompunerea tiosulfatului de argint şi potasiu în soluţie apoasă şi sub influenţa căldurii :



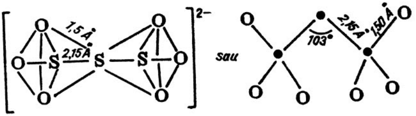
Tiosulfatul alcalin poate fi oxidat cu apă oxigenată sau cu sulfit acid :

$$4Na_2S_2O_3 + 8H_2O_2 = 2Na_2S_3O_6 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$H_2S_2O_3 + 4KHSO_3 = 2K_2S_3O_6 + 3H_2O$$

Prin acţiunea percloraţilor de litiu, magneziu, calciu sau a fluorosilicaţilor sau tartraţilor de mangan, cobalt, nichel şi zinc asupra tritionatului de potasiu se obţin tritionaţii metalelor respective, cristalizaţi cu un număr oarecare de molecule de apă.

Proprietăţi. Tritionaţii sînt substanţe solide higroscopice care pot fi conservate numai în absenţa umidităţii. Ei sînt solubili în apă. Tritionatul de litiu este solubil în alcooli, cetone, esteri. Spectrul Raman al tritionatului de potasiu este compatibil cu o structură liniară (H. Gerding şi K. Eriks — 1950). Structura tritionatului de potasiu a fost determinată cu raze X. Atomii de sulf externi se găsesc în centrul unor tetraedri formaţi de atomul de sulf central şi de atomii de oxigen (W. H. Zachariasen—1934). Unghiul format de cei trei atomi de sulf este 103°.



Acidul tritionic este un reducător energic. Tritionaţii sînt uşor oxidabili în soluţie. Tritionaţii se descompun rapid în apă dînd tiosulfat şi sulfat :

$$S_3O_6^{2-} + H_2O = S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+$$

În prezenţa carbonaţilor acizi, iodul îi oxidează complet după reacţia :

$$Na_2S_3O_6 + I_2 + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 2HI + S$$

Cu sărurile de cupru divalent, tritionaţii reacţionează lent astfel :

$$S_3O_6^{2-} + Cu^{2+} + 2H_2O = CuS + 2HSO_4^- + 2H^+$$

Acidul tetrationic şi tetrationaţii. Acidul tetrationic a fost descoperit de J. Fordos şi A. Gélis în anul 1843. M. Schmidt l-a obţinut (1957) anhidru tratînd o soluţie eterică de acid disulfanmonosulfonic cu un exces de trioxid de sulf :

$$H_2S_3O_3 + SO_3 = H_2S_4O_6$$

Acidul tetrationic $H_2S_4O_6$ nu este cunoscut decît în soluţie. Sărurile acidului tetrationic, tetraionaţii, se prepară oxidînd tiosulfaţii cu halogeni, oxizi ca dioxidul de plumb, compuşi de fier (III), cupru (II), ceriu (IV), clor, hipocloriţi, cloraţi, acid cloric, peroxidisulfaţi, acid cromic. Cele mai bune rezultate le dă iodul şi mai ales sărurile de cupru divalent :

$$2K_2S_2O_3 + I_2 = 2KI + K_2S_4O_6$$

$$3Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = Cu_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

După filtrarea tiosulfatului de cupru (I) şi evaporarea filtratului sub presiune redusă, cea mai mare parte din sulfat se separă ca sare Glauber. Tetrationatul precipită la adăugarea acetatului de potasiu. Prin metode asemănătoare se obţine tetrationatul de bariu care cu acid sulfuric formează sulfat de bariu şi acid tetrationic. Sarea de plumb se obţine şi ea uşor :

$$2PbS_2O_3 + I_2 = PbI_2 + PbS_4O_6$$

$$PbS_4O_6 + H_2S = H_2S_4O_6 + PbS$$

Tetrationatul de potasiu precipită aproape pur. Cu tiosulfat de bariu se obţine un compus foarte pur $BaS_4O_6 \cdot 2H_2O$ Proprietăţile oxidante ale sărurilor de fier (III) sînt suficiente pentru a transforma tiosulfaţii în tetrationaţi :

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Tetrationatul de potasiu se formează şi prin oxidarea tiosulfatului cu molibdat la *p*H 1. S-a sugerat mecanismul (D. V. R. R a o şi S. P a n i— 1956) :

$$MoO_4^{2-} + 4H^+ = MoO_2^{2+} + 2H_2O\,;\ MoO_2^{2+} + S_2O_3^{2-} = MoO_2^{+} + 1/2S_4O_6^{2-}$$

Prin dublu schimb între tetrationatul de potasiu şi fluorosilicaţii, tartraţii sau percloraţii unor metale grele se obţin tetrationaţii metalelor respective.

Proprietăţi. Soluţiile care conţin acid tetrationic se descompun la concentrare :

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + 2S$$

În mediu alcalin, tetrationaţii se descompun conform reacţiei :

$$2H_2S_4O_6 + 10NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + 7H_2O$$

Tetrationaţii de sodiu şi potasiu sînt solubili în apă. În general, tetrationaţii sînt solubili în dizolvanţi organici. În stare solidă se descompun uşor tetrationaţii metalelor grele care sînt higroscopici. În soluţie, tetrationaţii sînt cei mai stabili politionaţi. Ridicarea temperaturii grăbeşte descompunerea. Importante din punct de vedere analitic sînt reacţiile cu clorura de mercur (II), azotatul de argint şi triclorura de antimoniu. Refracţia moleculară este în acord cu formula liniară $^-O_3S-S-S-SO_3^-$. Spectrul Raman este în acord cu o structură liniară. Determinările de raze X (O. F o s s—1952) arată şi ele existenţa unor lanţuri neramificate.

A c i d u l p e n t a t i o n i c ş i p e n t a t i o n a ţ i i. Acidul pentationic a fost descoperit de H. W a c k e n r o d e r în anul 1845. Se poate obţine direct în soluţie apoasă prin reacţia lui J. D a l t o n (1812) :

$$5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O$$

Se barbotează hidrogen sulfurat şi un exces de dioxid de sulf într-o soluţie alcalină. Cînd raportul $H_2S : SO_2 = 1 : 1$ predomină acidul pentationic.

Acidul liber a putut fi obținut în eter prin metoda lui M. Schmidt (1957):

$$HS_3 - SO_3H + SO_3 = H_2S_5O_6$$

O metodă bună pentru prepararea pentationatului de sodiu constă în tratarea unei soluții răcită la $-10°C$ de $Na_2S_2O_3$ în H_2O la care se adaugă Na_3AsO_3 într-o soluție de HCl (*d* 1,18). Se filtrează imediat clorura de sodiu formată și a doua sulfura de arsen (III). Se evaporă soluția la 40°C și se filtrează clorura de sodiu pînă densitatea devine 1,6. La rece se separă pentationatul de sodiu (H. Stamm, O. Seipold, M. B. Goehring—1941). Pentru raportul HCl : $S_2O_3^{2-} = 1{,}8$, pentationatul este aproape pur. Pentationatul de sodiu preparat cu sulf radioactiv din $Na_2{}^xS$ și trioxid de sulf conține atomi de sulf activi în centrul lanțului $O_3S^xS^xS^xSSO_3$, pe cînd sulful terminal este inactiv. Lichidul Wackenroder separă prin tratare cu acetat de sodiu sau potasiu la concentrarea soluției tetra sau pentationatul respectiv. Prin flotare cu un amestec de xilen și bromoform, tetrationatul se depune, pe cînd pentationatul se separă la suprafață. Prin dublu schimb, utilizînd perclorați, tartrați sau fluorosilicați, se pot obține alți pentationați (Co, Ni, Zn, Mn, Ca, Bi, Li, Mg, Cu)

Proprietăți. Prin ridicarea temperaturii, acidul pentationic se descompune:

$$H_2S_5O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + 3S$$

În soluție alcalină, acidul pentationic se descompune conform reacției:

$$2H_2S_5O_6 + 10NaOH = 5Na_2S_2O_3 + 7H_2O$$

Pentationații sînt solubili în apă și în dizolvanți organici cu o ușoară descompunere. Reacționează specific cu clorura de mercur (II). În prezență de amoniac eliberează sulf. Cu cianura de mercur (II) amoniacală și cu azotatul de argint amoniacal formează precipitate brune.

Spectrul Raman al pentationatului de potasiu indică o structură liniară. Au fost studiați cu raze X pentationatul de bariu dihidratat și cel de cesiu. Sînt indicate structuri liniare neplane (O. Foss și O. Tjomsland — 1955—1956). Pentationatul de bariu cristalizează în sistemul ortorombic.

Acidul hexationic și hexationații. Debus a semnalat în anul 1888 existența hexationatului de potasiu, însă compusul nu a putut fi preparat decît în anul 1928 (E. Weitz și F. Achtenberg) prin oxidarea tiosulfatului de sodiu în mediu acid cu azotit de potasiu. Ca produși principali se formează tetra și hexationat:

$$4KNO_2 + 7K_2S_2O_3 + 10HCl = 2K_2SO_4 + 2K_2S_6O_6 + 4NO + 10\,KCl + 5H_2O$$

Acidul hexationic se formează în reacția:

$$3H_2S_2O_3 + H_2S = H_2S_6O_6 + S + 3H_2O$$

Ca mecanism de formare a acidului hexationic se admit reacţiile (I. V. Yanitskii şi I. N. Valanchunas — 1953—1955):

$$2H_2SO_2 + H_2S = H_2S_2O_2 + S + 2H_2O$$

$$H_2S_2O_2 + 2H_2S_2O_3 = H_2S_6O_6 + 2H_2O$$

M. Schmidt (1957) l-a obţinut în eter prin metoda indicată mai sus. Pare a fi un acid stabil şi tare. Deplasează acidul cianhidric din sărurile sale, cu o soluţie de $Na_2S_2O_3$ în apă.

Hexationatul de sodiu se prepară tratînd o soluţie normală de Na_2HAsO_3 cu o soluţie de $Na_2S_2O_3$. La adăugarea de acid clorhidric concentrat şi rece (în raport $HCl : Na_2S_2O_3 = 5$), se obţine pentationat şi hexationat de sodiu. Pentationatul de sodiu cristalizează întîi. Prin dublu schimb s-au preparat şi alţi hexationaţi ($Li_2S_6O_6 . 2H_2O$, $MgS_6O_6 . 4H_2O$, $CaS_6O_6 . 2H_2O$, $BaS_6O_6 . 2H_2O$ etc.). Hexationatul de potasiu reacţionează cu sărurile metalice analog altor politionaţi.

Determinare. Metodele de analiză se bazează pe reacţiile politionaţilor cu sulfiţii, cianurile şi sulfurile, care deşi generale sînt diferenţiate. Pentru determinarea sumei politionaţilor se foloseşte clorura de mercur (II), însă trebuie îndepărtaţi tiosulfaţii şi sulfurile (R. Jay — 1953):

$$3HgCl_2 + 2S_xO_6^{2-} + 4H_2O = HgCl_2 \cdot 2HgS + 4SO_4^{2-} + (2x-6)S + 4Cl^- + 8H^+$$

M. B. Goehring şi U. Feldmann şi W. Helbing (1949) determină politionaţii în prezenţă tratînd fracţiuni egale din soluţie cu sulfit de sodiu, cu cianură de potasiu şi cu o soluţie alcalină de disulfură de disodiu, dozînd de fiecare dată tiosulfatul rezultat. Prima reacţie furnizează un mol de tretrationat, 1/2 mol de pentationat şi 1/3 mol de hexationat, a doua un mol din oricare politionat etc. Pe astfel de raţionamente se face calculul care dă procentul de politionaţi. Întrucît prin titrarea cu iod a tetrationatului, pentationatului şi hexationatului se obţin 1,2 sau 3 mol de tiosulfat, înseamnă că probe pure pot fi estimate şi identificate prin această reacţie:

$$S_4O_6^{2-} + 9H_2O = S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 6H_3O^+ + 2e$$

Acizi tionici superiori. Prin acţiunea trioxidului de sulf asupra unui acid sulfan-monosulfonic în soluţie eterică M. Schmidt a preparat nu numai acizii tri, tetra, penta şi hexationici ci şi acidul heptationic:

$$H_2S_6O_3 + SO_3 = H_2S_7O_6$$

Pe de altă parte oxidarea cu iod a acizilor sulfan-monosulfonici conduce la acizi octo, deca şi dodecationici (M. Schmidt—1957):

$$2H_2S_nO_3 + I_2 = H_2S_{2n}O_6 + 2HI$$

S-a putut prepara octotionatul de potasiu tratînd $H_2S_4O_6 . 2Et_2O$ cu o soluţie de iod şi iodură de potasiu în acid acetic. Produşii de descompunere

sînt separați prin adaos de alcool și centrifugare. Filtratul diluat cu o soluție alcoolică de acid acetic formează un precipitat aproape pur.

Decationatul de potasiu se obține tratînd soluția alcoolică de $H_2S_5O_6$ cu o soluție alcalină concentrată de iod și adăugînd o soluție de acetat de potasiu. Produsul este de puritate 80—90% (M. Schmidt—1957). Acești compuși se descompun lent în apă și ușor în prezența bazelor.

Peroxizii și peroxiacizii sulfului. Fr. Fichter (1926) a semnalat existența tetraoxidului de sulf. R. Schwartz și H. Achenback (1934) au preparat un produs alb cu formula SO_4 prin descărcări electrice în dioxid de sulf și oxigen. Se lucrează la presiune joasă (0,5 mm Hg și în raport $SO_2 : O_2 = 1 : 10$) și se condensează produsul cu aer lichid. Prin distilare la —30°C în curent de oxigen se elimină dioxidul de sulf și oxigenul ozonizat. Se obține un compus solid alb care se topește între 0 și 3°C, descompunîndu-se întîi în heptaoxid de disulf și oxigen, apoi S_2O_7 se descompune în trioxid de sulf și oxigen $2SO_3 + 1/2O_2$.

J. B. Martinez și B. R. Rios (1949) admit că se formează prin descărcări oscilante de înaltă frecvență între un electrod de platină și un altul circular de platină sau aluminiu într-o soluție de sulfat de mangan (II) în acid sulfuric.

Cu apa formează acid peroxodisulfuric. Nu formează cu apa acid monoperoxosulfuric.

F. Fichter și M. Maritz (1939) îl consideră un amestec de tetraoxid și trioxid în proporție $3SO_4 + SO_3(S_4O_{15})$ sau chiar mai bogat în oxigen. Masa moleculară determinată crioscopic în acid sulfuric anhidru conduce la formula SO_4. Compusul oxidează manganul divalent la heptavalent, cuprul divalent la trivalent, anilina la nitrobenzen ca urmare probabil a formării oxigenului atomic în procesul de descompunere.

Oxidarea manganului la mangan heptavalent implică formarea tetraoxidului sau a unui compus chiar mai bogat în oxigen :

$$2Mn^{2+} + 5SO_4 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5H_2SO_4 + 4H^+$$

Anilina dizolvată în benzen este transformată în nitrobenzen :

$$C_6H_5NH_2 + 3SO_4 = C_6H_5NO_2 + 2SO_3 + H_2SO_4$$

U. Wannagat și G. Mennicken (1952) admit că prin descărcări electrice se formează heptaoxidul de disulf S_2O_7, care se comportă ca anhidrida acidului $H_2S_2O_8$. Aceasta rezultă și din acțiunea sa asupra iodurii de potasiu, trioxidului de diarsen și hidroxidului de bariu. Cu apa formează acidul peroxodisulfuric, deci este o anhidridă și de asemenea un oxidant energic.

Reluînd experiențele de mai sus, J. E. Maisin în anul 1928 a obținut un compus căruia i-a atribuit formula $S_3O_{11}(S_2O_7 + SO_4)$ considerîndu-l ca o anhidridă mixtă a acizilor monoperoxosulfuric și peroxodisulfuric.

Se dizolvă în acid sulfuric concentrat. Formează o colorație galbenă roșie cu ionii de titan și oxidează lent manganul divalent la heptavalent în soluție acidă. Precipită dioxidul de plumb din soluția de ioni de Pb^{2+}.

I s-a atribuit structura $(SO_2\,OOSO_2O)_x$. Astăzi se admite că prin descărcări electrice în amestecul de dioxid de sulf și oxigen sau trioxid de sulf și oxigen iau naștere oxizi cu compoziție variată. Cei de formulă $SO_{<3,67}$ dau la hidroliză acid monoperoxosulfuric și acid sulfuric și cei de formulă $SO_{3,5}(S_2O_7)$ dau acid peroxodisulfuric.

Acidul monoperoxosulfuric. A fost descoperit de H. Caro (1898), care a studiat acțiunea acidului sulfuric asupra peroxodisulfaților, la 0°C pe gheața pulverizată :

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

Se poate prepara prin acțiunea apei oxigenate asupra acidului clorosulfonic sau peroxodisulfuric (J. D' Ans și W. Friederich—1910) :

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + H_2O_2 = SO_2\begin{cases}O_2H\\OH\end{cases} + HCl$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$$

Se mai poate obține prin adiția trioxidului de sulf la apă oxigenată concentrată :

$$SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$$

A fost obținut amestecat cu acid peroxodisulfuric prin electroliza acidului sulfuric cu un curent alternativ, la care se suprapune un curent continuu (A. Klemencz—1939).

Proprietăți. A. von Baeyer și V. Villiger (1901) au admis formula H_2SO_5. R. Willstäter și Hauenstein l-au considerat un acid sulfonat al apei oxigenate HO_2SO_3H. O asemenea structură este confirmată de reacția între clorura de benzoil C_6H_5COCl și clorura de benzen-sulfonil cu peroxomonosulfatul de potasiu care conduce la $C_6H_5CO - O_2 - SO_3K$ și $C_6H_5SO_2 - O_2 - SO_3K$, ceea ce demonstrează formula lui A. von Baeyer și V. Villiger. În soluție alcalină prima sare se hidrolizează în benzoat și sarea acidului lui Caro, iar în soluție acidă se separă grupa SO_3K și se obține acid perbenzoic.

Acidul monoperoxosulfuric este un compus cristalin cu punct de topire 45°C, higroscopic și solubil în alcool, eter, anhidridă și acid acetic. Este puțin stabil în stare anhidră. Spectrul Raman nu indică legături S—H ci O—H (A. Simon și G. Kratzsch—1932). Reacționează cu acidul clorosulfonic formînd acid peroxodisulfuric :

$$H_2SO_5 + SO_2Cl(OH) = H_2S_2O_8 + HCl$$

În soluție se descompune în oxigen și acid sulfuric, mai ales în prezența urmelor de metale și a platinei coloidale. În mediu sulfuric, acidul lui Caro hidrolizează în apă oxigenată și acid sulfuric:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2O_2 + H_2SO_4$$

Este un acid dibazic. S-au obținut săruri de tipul M_2SO_5. A doua constantă de disociere are valoarea $K_{II} = 4 \cdot 10^{-10}$. Acidul monoperoxosulfuric acționează mai puternic decît apa oxigenată și acidul peroxodisulfuric. Pune în libertate iodul din ioduri, oxidează sărurile de fier (II) la săruri de fier (III):

$$H_2SO_5 + 2KI = K_2SO_4 + I_2 + H_2O$$

Monoperoxosulfații transformă la cald anilina în nitrobenzen. Sarea de potasiu este foarte solubilă. În general, monoperoxosulfații sînt puțin stabili. Spre deosebire de acidul sulfuric formează o sare de bariu și una de plumb, solubile.

Determinare. Acidul lui Caro poate fi determinat în prezența apei oxigenate pe baza oxidării bromurilor la brom în mediu de acid sulfuric sau titrîndu-l potențiometric cu o soluție de arsenit în prezența unei urme de iodură drept catalizator în același mediu. A. Rius și C. Zulueta (1948, 1950) determină apa oxigenată cu permanganat, apoi în altă probă apa oxigenată și acidul lui Caro cu tiosulfat de sodiu și iodură de potasiu. Acidul lui Caro se determină prin diferență. E. Pungor, E. Schulek și J. Trompler (1954) au instituit o metodă bazată pe viteza de reacție cu sulfocianură de potasiu. Tiocianații reacționează cu acidul monoperoxosulfuric și apa oxigenată în prezența molibdatului de amoniu, însă în aceleași condiții acidul peroxodisulfuric nu reacționează.

Acidul peroxodisulfuric. M. Berthelot (1878) a considerat heptaoxidul de disulf ca anhidrida acidului peroxodisulfuric. W. C. Bray a numit sărurile sale peroxodisulfați sau peroxosulfați. În urma interpretării datelor de conductibilitate, H. Marshall (1891) a acceptat formula $H_2S_2O_8$ pe care P. G. Melikoff și L. Pissarjewsky (1898) au reprezentat-o astfel: $HOO_2SO.OSO_2OH$.

Preparare și formare. Acidul peroxodisulfuric se poate obține în stare cristalină prin acțiunea acidului clorosulfonic asupra apei oxigenate:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup O_2H \\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl$$

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O_2H \\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH\end{matrix} = H_2S_2O_8 + HCl$$

Acidul clorhidric se extrage la trompă.

Se obține alături de acidul monoperoxosulfuric prin acțiunea apei oxigenate asupra anhidridei sulfurice, sulfaților sau acidului sulfuric.

Peroxodisulfaţii se obţin prin acţiunea fluorului asupra sulfaţilor acizi sau a sulfaţilor în prezenţa acidului fluorhidric la sec sau în soluţie (F r. F i c h t e r 1926—1927):

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OM\end{matrix} + F_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup OF_2H\\ \diagdown OM\end{matrix} = HF + SO_2\begin{matrix}\diagup OF\\ \diagdown OM\end{matrix}$$

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OF\\ \diagdown OM\end{matrix} + HMSO_4 = SO_2\begin{matrix}\diagup O-O-SO_2-OM\\ \diagdown OM\end{matrix} + HF$$

Practic acidul peroxodisulfuric şi sărurile sale se prepară prin electroliză. Posibilitatea preparării acidului peroxodisulfuric prin electroliza acidului sulfuric a fost întrevăzută de M. B e r t h e l o t (1878) şi realizată de K. E l b s şi S c h o e n h e r (1895). Experienţa arată că acidul peroxodisulfuric se formează la densităţi mari de curent realizate prin adiţie de acid clorhidric, acid fluorhidric, cianuri simple şi complexe, sulfiţi alcalini, de aluminiu şi magneziu la temperatură joasă. Acidul monoperoxosulfuric se formează la temperatură mai înaltă şi la concentraţie mai mare a acidului sulfuric. Se adaugă reducători ca hidrogen sulfurat şi dioxid de sulf pentru a împiedica formarea acidului monoperoxosulfuric. Se lucrează cu diafragmă pentru a împiedica difuziunea hidrogenului (care poate apare la catod) sau cu diafragme catodice superficiale (sulfat de cobalt, aluminiu etc.). După ipoteza lui E. A. E f i m o v şi N. A. Izgaryshev(1956) mecanismul de oxidare constă în descărcarea a doi ioni HSO_4^- la anod şi dimerizarea lor:

$$2HSO_4^- + 2e = 2HSO_4;\ 2HSO_4 = H_2S_2O_8$$

Peroxodisulfaţii se obţin industrial prin electroliza sulfaţilor. N.A. I z g a r y s h e v (1950) arată că cel mai bun randament se obţine cu sulfat de amoniu şi apoi de potasiu. Prezenţa ionilor F^- ridică randamentul. Practic se folosesc sulfaţi de amoniu şi de sodiu, fiind mai solubili. Compartimentul anodic este aproape saturat de sare. Trebuie evitat un exces de acid în spaţiul anodic pentru a împiedica formarea acidului lui Caro. Electrozii trebuie răciţi. Folosirea diafragmelor este controversată. Aciditatea se reglează cu acid sulfuric sau sulfat acid. Electroliza se efectuează într-un vas poros (fig. 159). Polul pozitiv constă dintr-un fir de platină şi cel negativ dintr-o ţeavă de plumb răcită în exterior de un curent de apă rece (Y. S h i b a s a k i, T. O t a k i—1956). Peroxodisulfatul de potasiu insolubil care se formează pe firul de platină se de-

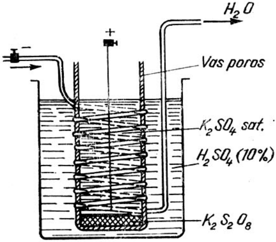


Fig. 159

pune pe fund. Se lucrează cu o densitate de curent de 5—10 A/cm². Formarea ionilor $S_2O_8^{2-}$ se poate scrie :

$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e \qquad E_0 = -2{,}01\ V$$

Potențialul redox al acestui sistem este foarte mare și dacă nu se lucrează cu o mare densitate de curent și în soluție diluată se degajă numai oxigen.

Procedeul Weissenstein se bazează pe metoda electrolitică elaborată de G. Teichner în anul 1905. Prin electroliza sulfatului acid de sodiu se obține peroxodisulfat de sodiu care precipită :

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e$$

Prin electroliza H_2SO_4 4N în prezența sulfatului de amoniu saturat se obține peroxodisulfat de amoniu.

Proprietăți fizice. Acidul peroxodisulfuric este o substanță solidă cristalină care se topește la 65°C cu descompunere. Se dizolvă în apă cu descompunere :

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

Se dizolvă în alcool și este puțin solubil în eter cu care formează $H_2S_2O_8 \cdot 2C_4H_{10}O$. Poate fi neutralizat cu amoniac. Studiul cu raze X al peroxodisulfaților de amoniu și cesiu arată că grupa S_2O_8 constă din două tetraedre cu atomi de sulf în centru și atomi de oxigen în vîrfuri. Cele două tetraedre sînt legate printr-un vîrf. Distanța O—O este 1,46 Å și S—O este 1,50 Å. Potențialul redox al ionului $S_2O_8^{2-}$ este 2,01 V. Valoarea sa crește în mediu neutru sau slab acid.

Proprietăți chimice. Acidul anhidru este stabil. La cald se descompune în sulfat și oxigen. În prezența apei descompunerea trece prin acidul lui Caro mai instabil, care produce apă oxigenată prin hidroliză în mediu acid :

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$
$$H_2SO_5 + H_2O = H_2O_2 + H_2SO_4$$
$$H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2$$

Formula sărurilor este $M_2^{I}S_2O_8$. Cea mai mare parte a peroxodisulfaților sînt solubili și nu se pot prepara prin electroliză. Sărurile alcaline sînt stabile. Peroxodisulfatul de amoniu începe să se descompună la 180° C, iar cel de potasiu la 195° C. Descompunerea în mediu apos are loc cu formare de sulfat acid și oxigen :

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + 1/2O_2$$

și este influențată de temperatură, catalizatori pozitivi (H^+, OH^-, NO_3^- etc.) și negativi (K^+, Na^+, SO_4^{2-} etc.).

Acidul peroxodisulfuric și sărurile sale sînt oxidanți mai puțin activi decît apa oxigenată și acidul lui Caro. Astfel, acidul peroxodisulfuric atacă greu o soluție de acid sulfuros pe care ceilalți o atacă ușor. În mediu acid, acțiunea oxidantă este mai puternică. Spre deosebire de apa oxi-

genată, permanganaţii metalelor alcaline nu sînt reduşi de peroxodisulfaţi. Ei oxidează sărurile de mangan (II) la permanganat în prezenţa ionilor Ag^+ drept catalizatori (Y. K. Gupta şi S. Ghosh —1958):

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Viteza de oxidare a iodurilor, care este influenţată de pH şi catalizatori a fost amplu studiată. Tiosulfaţii sînt oxidaţi la tetrationaţi. În mediu alcalin, iodaţii sînt oxidaţi la periodaţi şi acidul arsenios la acid arsenic.

Peroxodisulfaţii dizolvă o serie de metale transformîndu-le în sulfaţi (Fe, Zn, Cd, Mg, Co, Cu, Al, Be, Hg). Argintul este transformat într-un oxid negru intermediar între Ag_2O_2 şi Ag_3O_4, iar în prezenţa gelatinei este simplu dizolvat. Şi sărurile solubile de argint sînt transformate în peroxizi. În prezenţa acestor săruri, peroxodisulfaţii oxidează energic amoniacul la azot, sărurile de mangan divalent la permanganat, sărurile de crom (III) la dicromaţi:

$$3S_2O_8^{2-} + 2Cr^{3+} + 7H_2O = 6SO_4^{2-} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-}$$

$$3S_2O_8^{2-} + 2NH_3 = 6SO_4^{2-} + N_2 + 6H^+$$

ionii de ceriu (II) sînt oxidaţi şi ei în prezenţa sărurilor de argint. Peroxodisulfaţii pot fi folosiţi la oxidarea ionilor Ni^{2+}, Fe^{2+} şi Co^{2+}:

$$6FeSO_4 + 3(NH_4)_2S_2O_8 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 3\,(NH_4)_2SO_4$$

După Don M. Yost (1926), argintul se oxidează la ion trivalent şi reacţionează cu substanţa ce urmează să fie oxidată, reducîndu-se la ion monovalent:

$$Ag_2(OH)_2 + AH = H_2O + Ag_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown A\end{matrix} \qquad \text{rapidă}$$

$$Ag_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown A\end{matrix} + M_2S_2O_8 = Ag_2\begin{matrix}\diagup O-OSO_3M\\ \diagdown A\end{matrix} + MHSO_4 \qquad \text{lentă}$$

$$Ag_2\begin{matrix}\diagup O-OSO_3M\\ \diagdown A\end{matrix} + H_2O = Ag_2(OH)_2 + AOSO_3M \qquad \text{rapidă}$$

Compusul $AOSO_3M$ produce produşii definitivi de oxidare. În absenţa catalizatorilor (Ag^+) reacţia cu apa oxigenată este lentă:

$$K_2S_2O_8 + H_2O_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2$$

Peroxodisulfaţii oxidează alcoolul la aldehidă, anilina la negru de anilină, fenolii la polifenoli, hidrocarburile benzenice la derivaţi de la difenil.

Recunoaştere şi determinare. Spre deosebire de apa oxigenată, acidul peroxodisulfuric, peroxodisulfaţii şi acidul lui Caro nu reacţionează cu acidul permanganic, cu sărurile de ceriu, acidul dicromic şi cu sulfatul

de titan. Acidul peroxodisulfuric și apa oxigenată nu separă imediat iodul din soluție de iodură de potasiu și nu trece anilina în nitrobenzen așa cum fac acidul lui Caro și ceilalți peroxodisulfați. Cu hexametilentetramină formează cristale prismatice birefringente de compoziție $Ag_2S_2O_8 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 2H_2O$. Pentru dozare se poate folosi iodura de potasiu (F. Laska — 1937):

$$2I^- + S_2O_8^{2-} = 2SO_4^{2-} + I_2$$

În prezența apei oxigenate se îndepărtează întîi aceasta și apoi se titrează acidul peroxodisulfuric în prezența unui exces de $(NH_4)_2SO_4$ (E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler—1954).

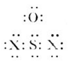
Intrebuințări. Acidul peroxodisulfuric este adesea utilizat ca intermediar în prepararea apei oxigenate:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

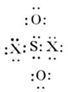
Peroxodisulfații se folosesc ca mijloc de albire împreună cu apa oxigenată, de exemplu pentru lînă. Fibrele sintetice sau naturale de celuloză ce se pot albi cu peroxodisulfat. Sînt folosiți în industria alimentară, na dezodorizanți ai uleiurilor, în industria săpunurilor, în industria zahărului, în fotografie (S. Hernandez — 1943).

COMBINAȚII OXIHALOGENATE ALE SULFULUI

Sulful formează cu halogenii și oxigenul, oxidihalogenuri de tipurile: OSX_2($X = F$, Cl, Br, I) numite dihalogenuri de tionil, de tipul O_2SX_2 ($X = F$, Cl) numite dihalogenuri de sulfuril, de tipul $S_2O_5X_2$($X = F$,Cl) numite dihalogenuri de pirosulfuril, de tipul $S_3O_8X_2$ ($X = F$, Cl) numite dihalogenuri de trisulfuril. Configurația electronică a dihalogenurilor de tionil și de sulfuril (sulfonil) se poate formula astfel:



și



Pe lîngă acestea mai există halogenuri mixte de tionil SOFCl, SOClBr, de sulfuril: SO_2FBr, SO_2FCl și de pirosulfuril S_2O_5FCl. Se cunosc de asemenea acizi halogeno-sulfonici ca acidul fluorosulfonic FSO_3H, fluorosulfonatul de fluor FSO_3F, acidul clorosulfonic $ClSO_3H$.

Dihalogenurile de tionil pot fi considerate ca derivînd de la acidul sulfuros, în care grupele OH sînt înlocuite cu halogeni. A fost semnalată relativ recent o singură combinație cu iodul. Aceste oxihalogenuri

sînt combinaţii nepolare gazoase sau lichide (tabelul 73). Se observă că toţi compuşii cu fluorul sînt incolori. Punctele de fierbere şi topire variază cu creşterea masei moleculare. Toate oxihalogenurile hidrolizează cu apa.

Tabelul 73. **Proprietăţile fizice oxihalogenurilor sulfului**

Substanţa	Starea de agregare	Culoarea	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C
SOF_2	gaz	incolor	−43,8	−130,0
$SOCl_2$	lichid	incolor	75,5	−104,5
$SOBr_2$	lichid	galben	138 (773 mm)	− 52,0
SOI_2	lichid	violet	—	—
SO_2F_2	gaz	incolor	−51...−52	−125,0
SO_2Cl_2	lichid	incolor	69,2	− 54,1
$S_2O_5F_2$	lichid	incolor	51,0	− 48,0
$S_2O_5Cl_2$	lichid	incolor	151,0	− 37,5
FSO_3H	lichid	incolor	162,6	− 87,3
$ClSO_3H$	lichid	incolor	151−152 (755 mm)	− 80,0

Derivaţi tionilici. *Difluorura de tionil* SOF_2. Este cunoscută din anul 1896 (M. Meslans). A fost preparată prima dată de H. Moissan şi P. Lebeau (1900) încălzind în tub închis la 100°C trifluorura de arsen cu diclorura de tionil:

$$3SOCl_2 + 2AsF_3 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$$

W. Steinkopf şi J. Herold (1920) au realizat reacţia în balon de plumb ce conţinea trifluorură de arsen răcită, legat cu un refrigerent cu reflux şi un colector de plumb răcit la −60° C. Ca agenţi de fluorurare ai diclorurii de tionil s-au folosit trifluorura de antimoniu, în prezenţa pentaclorurii de antimoniu, fluorura de zinc anhidră (H. C. Miller şi J. F. Gall—1950). Difluorură de tionil rezultă şi în reacţia:

$$6F_2 + 2Na_2S_2O_3 = 4NaF + 2\ SO_2F_2 + 2SOF_2$$

Se mai prepară din diclorură de tionil cu acid fluorhidric în prezenţa pentafluorurii de antimoniu între 30 şi 35° C (U. Wannagat şi G. Mennicken—1955).

Este un gaz incolor. Structura sa a fost studiată prin spectrul Raman. Distanţa S—O este 1,412 Å şi S—F este 1,585 Å. Unghiul F—S—O este circa 114° şi F—S—F este 106°. Momentul de dipol este $\mu = 1{,}618$ D. Difluorura de tionil hidrolizează uşor, conform ecuaţiei:

$$SOF_2 + H_2O = SO_2 + 2HF$$

Pe la 400° C atacă sticla şi se transformă în anhidridă sulfuroasă şi tetrafluorură de siliciu:

$$SiO_2 + 2SOF_2 = SiF_4 + 2SO_2$$

Reacţionează cu amoniacul formînd $2SOF_2 \cdot 5NH_3$, $2SOF_2 \cdot 7NH_3$ şi, în sfîrşit, $SO(NH_2)_2$.

Tetrafluorura de tionil SOF_4. S-a obţinut prin acţiunea difluorurii de argint la 200° C asupra diclorurii de tionil. La temperatura obişnuită este un gaz (F. B. Dudley, G. H. Cady şi D. F. Eggers—1956). Se condensează la —49° C. Fierbe la —99,6°C. Densitatea sa este 1,653 la 0°C. Pe baza datelor de rezonanţă magnetică nucleară rezultă formula $F_4S = O$.

Diclorura de tionil $SOCl_2$. Această substanţă a fost obţinută de J. F. Persoz şi J. Bloch în anul 1849 prin acţiunea dioxidului de sulf asupra pentaclorurii de fosfor şi studiată de L. Carius şi Setiff. A fost sintetizată de C. A. Würtz (1866) prin acţiunea monoxidului de diclor asupra sulfului dizolvat în diclorură de sulf sau disulfură de carbon la —12 °C şi de P. Schutzemberger prin acţiunea monoxidului de diclor asupra disulfurii de carbon (1868).

Preparare. În industrie, diclorura de tionil se prepară trecînd amestecul componenţilor peste carbon activ la 180—200 °C:

$$S_2 + O_2 + 2Cl_2 = 2SOCl_2$$

Diclorura de tionil se separă prin răcire, clorul şi dioxidul de sulf dizolvaţi, prin fierbere, şi clorurile de sulf prin tratare cu oleum. Se mai poate obţine trecînd un curent uscat de dioxid de sulf peste pentaclorură de fosfor şi distilînd fracţionat amestecul lichid care rezultă:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

Diclorura de tionil mai rezultă prin acţiunea monoxidului de diclor asupra sulfului (la — 12 °C):

$$Cl_2O + S = SOCl_2$$

sau din fosgen şi dioxid de sulf:

$$COCl_2 + SO_2 = SOCl_2 + CO_2$$

Reacţia V. Auger şi A. Béhal (1888) perfecţionată de W. Majert constă în acţiunea anhidridei sulfurice în prezenţa triclorurii de antimoniu, sau a clorurii de mercur (II) asupra diclorurii de sulf la 10—15°C sau monoclorurii de sulf la 100°C sau prin acţiunea tetraclorurii de sulf rece asupra trioxidului de sulf:

$$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$$

$$S_2Cl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

Separarea se face prin distilare. Cu aceiaşi catalizatori, în locul trioxidului de sulf se poate folosi acidul clorosulfonic:

$$SO_3HCl + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2 + HCl$$

Diclorura de sulf se poate oxida cu oxigenul din aer, în prezenţa cărbunelui activ:

$$SCl_2 + O_2 = SO_2Cl_2$$

$$SCl_2 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows 2SOCl_2$$

Reacţia dintre oxidul de carbon, dioxidul de sulf şi clor trecuţi peste cărbune activ (încălzind treptat pînă la 220 °C) are importanţă industrială. O altă metodă cu importanţă industrială constă în tratarea fosforului cu dioxid de sulf în atmosferă de clor:

$$2P + 2SO_2 + 5Cl_2 = 2SOCl_2 + 2POCl_3$$

Diclorura de sulfuril poate fi redusă cu triclorură de fosfor sau pentaclorură de fosfor la diclorură de tionil. Tetraclorura de carbon reacţionează cu anhidrida sulfuroasă în prezenţa triclorurii de aluminiu, spre a forma diclorură de tionil. Tetraclorura de sulf reacţionează cu alcoolul etilic după reacţia:

$$SCl_4 + EtOH = SOCl_2 + EtCl + HCl$$

În general, purificarea se face tratînd produsul cu floare de sulf în prezenţă de stearat de fier, oxid de fier etc., fierbere sub reflux şi distilare de 2—3 ori.

Proprietăţi fizice. Diclorura de tionil este un lichid incolor, iritant, care fumegă la aer. Determinări ebulioscopice în benzen şi cloroform indică o masă moleculară normală. Are densitatea 1,656 la 14,5 °C. Fierbe la 75,5°C şi se solidifică la —105 °C. Constanta dielectrică este 9,25 la 20 °C şi descreşte cu creşterea temperaturii. Momentul de dipol este 1,58 D. Spectrul Raman arată că molecula nu este plană. Prin difracţie de electroni s-au determinat distanţele S—O = 1,45 Å, S—Cl = 2,07 Å şi s-a confirmat o structură neplană (K. J. Palmer—1938). Căldura de vaporizare este 7,48 kcal/mol.

Proprietăţi chimice. Diclorura de tionil se descompune complet la 440 °C:

$$4SOCl_2 = 3Cl_2 + 2SO_2 + S_2Cl_2$$

iar la 900 °C apare spectrul monoxidului de sulf. Vaporii sînt descompuşi de lumină după reacţia principală. Pe reacţia de descompunere se bazează acţiunea sa ca oxidant şi clorurant în chimia organică. Reacţionează cu apa formînd acid sulfuros şi acid clorhidric:

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$$

Este un deshidratant. Atacă metalele formînd cloruri sau oxizi în funcție de mărimea căldurii de formare:

$$SOCl_2 + 2M = 2MCl + SO$$

$$SOCl_2 + M = MO + SCl_2$$

Unele metale (Fe, Hg, Bi, As, Au) sînt atacate lent cu formare de sulfuri și cloruri, iar altele nu sînt atacate nici la 200 °C (Cd, Ni, Cr, Pb, Ca):

$$3M'' + 2SOCl_2 = 2MCl_2 + MS + SO_2$$

Oxizii metalici sînt transformați în cloruri (Zn, Cd, Hg, Mg, Cu, As Sb, Bi). Alți oxizi sînt reduși (Na_2O_2, BaO_2, PbO_2, MnO_2). Reacționează cu trioxidul de sulf formînd diclorură de pirosulfuril. Unele sulfuri sînt transformate în cloruri. Reacționează lent la sec cu hidrogenul sulfurat și violent în prezența triclorurii de aluminiu:

$$2SOCl_2 + H_2S = 2HCl + S_2Cl_2 + SO_2$$

Triclorura de fosfor adiționează toate elementele diclorurii de tionil:

$$3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$$

Cu acidul bromhidric formează dibromura de tionil. Reacționează cu amoniacul în fază gazoasă formînd imida de tionil:

$$SOCl_2 + 3NH_3 = SONH + 2NH_4Cl$$

Diclorura de tionil perfect uscată este un dizolvant aprotic a cărui disociere se poate scrie:

$$SOCl_2 \rightleftarrows SOCl^+ + Cl^- \rightleftarrows SO^{2+} + 2Cl^-$$

Solubilitatea și conductibilitatea unor săruri în diclorură de tionil a fost studiată de H. Spandau și E. Brunneck (1952). Conductibilitatea sa ($3,5 \cdot 10^{-9}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) se datorește ionilor $SOCl^+ + Cl^-$. Substanțele heteropolare sînt puțin solubile în diclorură de tionil, în contrast cu cele homeopolare.

Dizolvarea unor substanțe în diclorură de tionil face să-i crească conductibilitatea. Se presupune că acești compuși se disociază electrolitic. Solvo-bazele ($HgCl_2$, $ZnCl_2$) determină creșterea concentrației ionilor Cl^- ai dizolvantului, ansolvo-bazele [$(C_3H_5)_3N$, C_5H_5N se combină cu $SOCl^+$] fac să crească concentrația ionilor Cl^-, ansolvo-acizii ($SbCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$) fac să crească concentrația ionilor $SOCl^+$ formînd complecși clorurați, iar compușii amfoteri ($TiCl_4$, PCl_5) fac să crească concentrația fie a Cl^-, fie a $SOCl^+$. Solvo-sărurile (I_2, $[(C_2H_5)_4N]I$) se disociază formînd ioni diferiți de cei formați de dizolvanți. O reacție de neutralizare în diclorură de tionil se poate formula astfel:

$$HgCl_2 + SOCl[SbCl_6] = HgCl[SbCl_6] + SOCl_2$$

Titrarea unui amfolit în diclorură de tionil cu pentaclorură de antimoniu se poate formula astfel:

$$TiCl_4 + 2SOCl[SbCl_6] = 2SOCl_2 + TiCl_2[SbCl_6]_2$$

Clorurile $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ şi dioxidul de sulf se comportă ca acizi, clorurile de amoniu substituite, aminele, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ şi compuşii organici carboxilaţi ca baze, iar $TiCl_4$, PCl_5 sînt amfoteri. Dioxidul de sulf reacţionează ca într-o bază puternică:

$$2SO_2 + SOCl_2 = (SOCl)_2SO_3 = 2SOCl^+ + SO_3^{2-}$$

Diclorura de tionil are o acţiune clorurantă variată în chimia organică. Prin acţiunea sa asupra acizilor carboxilaţi, tioacizilor sau acizilor sulfonaţi se obţin cloruri acide. În prezenţa catalizatorilor (PCl_3, $AsCl_3$, $BiCl_3$) se poate clorura acidul acetic şi nucleul benzenic. Cu derivaţii magnezieni reacţionează astfel:

$$SOCl_2 + RMgX = RCl + SO\begin{cases}Cl\\MgX\end{cases}$$

$$SO\begin{cases}Cl\\MgX\end{cases} + 2RMgX = O(MgX)_2 + Mg\begin{cases}X\\Cl\end{cases} + SR_2$$

Aceste reacţii susţin formula $S\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases}$

În anumite condiţii acţionează ca agent de polimerizare etc. Se utilizează şi ca deshidratant. Diclorura de tionil produce arsuri grave. Folosirea apei le agravează ca urmre a hidrolizei.

Dibromura de tionil $SOBr_2$. Această substanţă se prepară prin acţiunea acidului bromhidric uscat asupra diclorurii de tionil:

$$SOCl_2 + 2HBr = SOBr_2 + 2HCl$$

Reacţia se execută sub 0 °C, turnîndu-se picătură cu picătură diclorura de tionil în acid. Dibromura de tionil se extrage prin distilare fracţionată în vid. Se mai poate obţine prin acţiunea bromurii de sodiu, de potasiu sau de aluminiu asupra diclorurii de tionil. Reacţia între dioxidul de sulf şi brom se execută în prezenţa triclorurii de fosfor. Produsul se purifică prin distilare în vid.

Proprietăţi fizice şi chimice. Dibromura de tionil este un lichid galben-oranj solubil în benzen, cloroform, sulfură şi tetraclorură de carbon. Fierbe la 59 °C sub presiune de 40 mm Hg. Densitatea dibromurii de tionil este 2,672 la 25 °C şi momentul de dipol 1,47 D. Legătura S—Br este suficient de puternică pentru a permite studiul prin difracţie de electroni în stare de vapori. Distanţa S—Br = 2,27 Å şi S—O = 1,45 Å

(?) iar unghiul Br—S—Br=96 ± 2 °C. La 150 °C se descompune după reacția :

$$4SOBr_2 = S_2Br_2 + 2SO_2 + 3Br_2$$

$$SOBr_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HBr$$

Cu metalele reacționează analog diclorurii de tionil. Dibromura de tionil reacționează cu sodiul, staniul, magneziul, aluminiul și mercurul, formînd clorurile respective și monoxid de sulf. Are acțiune bromurantă asupra acizilor organici.

Diiodura de tionil SOI_2. Această combinație a fost semnalată în anul 1940 de M. R. Aswathanarayana Rao. La 18 g $SOCl_2$ în 1 500 g CCl_4 se adaugă 10 g KI și se obține după 40 min de agitare o colorație violetă :

$$2KI + SOCl_2 = 2KCl + SOI_2$$

Trioxitetraclorura de disulf $S_2O_3Cl_4$. A fost descoperită de E. Millon (1838) prin saturarea cu clor la —18 °C a unui amestec de clorură de sulf și acid clorosulfonic.

Este o masă cristalină care se topește la 57 °C. Se descompune termic prin hidroliză și în prezența altor compuși :

$$4S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5SOCl_2 + 2Cl_2 + SO_2$$

Derivați sulfurilici. *Difluorura de sulfuril* SO_2F_2. A fost descoperită de H. Moissan și P. Lebeau (1901), încălzind într-un punct cu o spirală de platină amestecul de fluor și anhidridă sulfuroasă. W. Traube, J. Hörenz și F. Wunderlich (1919) au obținut-o descompunînd termic fluorosulfonatul de bariu :

$$Ba(FSO_3)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2$$

Fluorurarea diclorurii de sulfuril se poate face cu acid fluorhidric gazos pe cărbune activ la 400 °C, trifluorură de antimoniu în prezența pentaclorurii de antimoniu drept catalizator în autoclavă la 220—261°C, cu fluorură de potasiu la 400 °C, sau prin acțiunea difluorurii de argint, asupra anhidridei sulfuroase (H. J. Emeleus, J. F. Wood—1948).

Proprietăți. Difluorura de sulfuril este un gaz incolor, solubil în alcool și în apă. Este foarte rezistentă la hidroliză. Soluțiile alcaline o transformă în sulfat și fluorură.

Structura acestei combinații s-a determinat prin spectrul Raman și difracție electronică. Se admite simetria C_{2v}. Datele nu sînt concordante. Se poate considera că provine de la difluorură de sulf prin adiția a doi atomi de oxigen. Distanțele interatomice sînt S—O = 1,405 Å, S—F = = 1,530 Å ; unghiurile sînt O — S — O = 123,58 ° și F — S — O = 96,7° Momentul de dipol este μ = 1,11 D (D. R. Lide Jr. — 1957).

Se cunosc oxihalogenuri mixte SOFCl, SOBrCl. Fluorurile de argint (II), cobalt (III) și mangan (III) transformă diclorura de tionil în SOClF.

D i c l o r u r a   d e   s u l f u r i l SO_2Cl_2. Se admite că se formează diclorură de sulfuril prin înlocuirea a două grupe hidroxil din acidul sulfuric cu clor. Astfel, pentaclorura de fosfor reacţionează cu acidul sulfuric spre a forma acid clorosulfonic şi apoi diclorură de sulfuril :

$$H_2SO_4 + PCl_5 = HOSO_2Cl + POCl_3 + HCl$$

$$HOSO_2Cl + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3 + HCl$$

Se poate separa de acidul clorosulfonic prin distilare fracţionată.

Se prepară din dioxid de sulf şi clor, anhidre, în stare lichidă sau gazoasă, la rece (—10°C) şi la întuneric în prezenţa unui catalizator (cărbune activ) (H . R . A l l a n şi N . R . M e x o n Inorganic Syntheses—1939) ;

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Reacţia se poate realiza şi fotochimic la lumină solară sau prin descărcări electrice. Se poate obţine şi din dioxid de sulf şi pentaclorură de fosfor. Se formează prin încălzirea acidului clorosulfonic în tub închis la 180 °C :

$$2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

Proprietăţi fizice. Diclorura de sulfuril este un lichid incolor care fumegă la aer. Densitatea sa este $d_{20} = 1,671$. Spectrul în infraroşu confirmă o simetrie C_{2v}. Prezintă un moment de dipol de 1,79 D. Prin difracţie de electroni rezultă o structură de tetraedru deformat. Dizolvă uşor combinaţiile homeopolare şi greu, pe cele heteropolare. Soluţiile prezintă o slabă conductibilitate. Diclorura de sulfuril este un bun dizolvant pentru diferite combinaţii anorganice şi organice.

Proprietăţi chimice. Diclorura de sulfuril este descompusă termic în dioxid de sulf şi clor, practic complet la 400 °C (Z . G . S z a b o şi T . B e r i e s—1957). Diclorura de sulfuril este clorura acidului sulfuric. Hidrolizează uşor :

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Prin acţiunea directă a fluorului asupra diclorurii de sulfuril se formează difluorura de sulfuril :

$$SO_2Cl_2 + F_2 = SO_2F_2 + Cl_2$$

Cu hidrogenul sulfurat au loc reacţiile :

$$SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + S + SO_2$$

$$SO_2Cl_2 + 2H_2S = S + S_2Cl_2 + 2H_2O$$

Arsenul şi antimoniul sînt transformaţi de diclorura de sulfuril în cloruri. Un execes de amoniac formează cu diclorura de sulfuril : NH_4Cl, $SO_2(NH_2)_2$, $NH_4N(SO_2NH_2)$. Diclorura de sulfuril nu reacţionează cu aluminiul, magneziul şi nichelul la temperatura obişnuită. Selenul şi telurul sînt transformaţi în Se_2Cl_2 şi Te_2Cl_2, iar la temperatură mai

înaltă în $SeCl_4$, $TeCl_4$. În anumite cazuri (Cd, Zn, Mg, Cu, Pb, Hg) reacționează cu oxizii formînd cloruri și sulfați :

$$2MO + SO_2Cl_2 = MSO_4 + MCl_2$$

Cu oxidul de mercur (II) în tub uscat la 150—180 °C are loc reacția :

$$HgO + SO_2Cl_2 = HgCl_2 + SO_3$$

Diclorura de sulfuril reacționează cu cea mai mare parte a sulfurilor pentru a forma cloruri metalice, dioxid de sulf și sulf. Diclorura de sulfuril dizolvă multe cloruri care suferă o disociere electrolitică. Moleculele $SbCl_5$, $SbCl_3$, $AsCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4, $SnCl_4$ au rol de acceptori de ioni clor, iar moleculele R_4NCl, PCl_5, $TeCl_4$, C_6H_5N rol de donori de ioni de clor (V. Gutmann—1954). Se pot efectua titrări în diclorură de sulfuril care se urmăresc conductometric. În prezența catalizatorilor diclorura de sulfuril are acțiune clorurantă asupra substanțelor organice și în proporție mai mică au acțiune sulfonantă prin radicalul SO_2Cl. Rezorcinolul este clorurat la 2,4,6—triclororezorcinol. Naftolul, hidrocarburile aromatice antracenul, cauciucul sînt clorurați (V. A. Fremov-1931 și H. C. Brown —1944).

Fluorobromura de sulfuril SO_2FBr. Din cauze de împiedicare sterică nu există dibromură de sulfuril, însă există o fluorobromură de sulfuril. A fost preparată de E. C. Jonas (1951) prin acțiunea trifluorurii de brom asupra tricloro-clorsulfon-metanului Cl_3CSO_2Cl, separînd din amestecul obținut fluorobromura de sulfuril prin distilare fracționată. O altă metodă se bazează pe reacția :

$$BrF_3 + Br_2 + 3SO_2 = 3SO_2FBr$$

Se prezintă ca un lichid incolor, care se descompune între 320 și 350°C. Fierbe la 41,5°C și se solidifică la —86°C. Hidrolizează ca toți compușii oxihalogenați ai sulfului.

Acizi halogeno-sulfonici. *Acidul fluorosulfonic* FSO_3H. Acidul fluorosulfonic a fost preparat de G. Gore (1871) prin acțiunea acidului fluorhidric asupra trioxidului de sulf sau a acidului sulfuric concentrat (pentru a micșora degajarea de căldură) răcite la —20 sau —30°C.

Reacția dintre acidul sulfuric oleum și fluorină s-a executat într-un vas de oțel. Se încălzește amestecul, lent, la 250°C pe baie de ulei și vaporii degajați se condensează într-o serpentină de oțel (O. Ruff-1920). Două distilări între 165 și 200°C cu reținerea capului, furnizează acid fluorosulfonic 95—96%. Reacția este complicată din cauza insolubilității fluorosulfonatului de calciu și a fluorinei. Au loc procesele :

$$H_2SO_4 + CaF_2 = CaSO_4 + 2HF$$

$$2H_2SO_4 + CaF_2 = Ca(FSO_3)_2 + 2H_2O$$

$$HF + H_2SO_4 \rightleftarrows FSO_3H + H_2O$$

$$HF + SO_3 \rightleftarrows FSO_3H ;\ SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Acidul a mai fost preparat din săruri cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni (E. H a y e k-1956).

Proprietăți fizice. Acidul fluorosulfonic este un lichid cu aspect uleios, incolor în stare pură, cu miros picant. La 18°C are densitatea 1, 740. Fierbe la 162,6°C. Se descompune termic după reacția :

$$FSO_3H = SO_3 + HF$$

sau în prezența cuprului după reacția :

$$2FSO_3H = SO_2F_2 + H_2SO_4$$

Conductibilitatea sa specifică ($1{,}085 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ la 25 °C) este atribuită unei autodisocieri :

$$2HOSO_2F = H_2SO_3F^+ + SO_3F^-$$

servește ca dizolvant pentru un număr de fluoruri. Măsurători de conductibilitate arată că în acid fluorosulfonic, pentafluorura de antimoniu este un acid slab :

$$SbF_5 + 2HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + SbF_5(SO_3F)^-$$

Acidul fluorosulfonic este mai puternic decît acidul sulfuric.

Proprietăți chimice. Acidul fluorosulfonic este solubil în apă în orice proporție și hidrolizează lent și incomplet :

$$FSO_3H + H_2O \rightleftarrows HF + H_2SO_4$$

Atacă sticla și silicea cu degajare de tetrafluorură de siliciu. Cu anhidrida borică formează trifluorură de bor. Dizolvă celuloza formînd esteri fluorosulfonici. Reacționează cu trioxidul de diarsen, conform reacției :

$$5As_2O_3 + 12HSO_3F = 4AsF_3 + 6H_2SO_4 + 3As_2O(SO_4)_2$$

Aceasta este o metodă de preparare a trifluorurii de arsen (A. E n g e l b r e c h t —1955). Atacă la cald plumbul, mercurul și staniul. Atacă halogenurile descompunîndu-le :

$$MCl + FSO_3H = MSO_3F + HCl$$

Formează esteri fluorosulfonici cu compușii etilenici și alcoolii și fluorurează acizi organici anhidri :

$$C_2H_5OH + FSO_3H \rightleftarrows C_2H_5SO_3F + H_2O$$

Cu compușii aromatici produce derivați sulfonici (J. M e y e r și G. S c h r a m m—1932) sau sulfone (J. H. S i m o n s și colab.—1941).

F l u o r o s u l f o n a ț i i . Aceste săruri pot fi obținute prin reacția dintre o fluorură și anhidridă sulfurică, oleum cu 70% SO_3 sau un pirosulfat umectat cu apă (W. T r a u b e și E. B r e h m e r—1919) :

$$MF + SO_3 = MSO_3F$$

Fluorosulfonații alcalini sînt solubili în alcool, din care se recristalizează. Fiind un acid moderat, sărurile acidului fluorosulfonic sînt hidrolizabile cînd nu sînt insolubile sau derivate de la o bază tare. Fluorosulfonații metalelor grele (Cu, Ni, Zn, Cd, Co (III) se obțin ușor în cazul în care cationul este complexat sub formă de hexamină. Fluorosulfonații se descompun termic astfel:

$$2M'SO_3F = M_2'SO_4 + SO_2F_2$$

$$M''(SO_3F)_2 = MF_2 + 2SO_3$$

Acidul fluorosulfonic poate fi dozat sub formă de sare de nitron. Se utilizează drept catalizator în chimia oganică și în procesele electrolitice pentru a realiza depuneri metalice.

Fluorosulfonatul de fluor SO_3F_2 sau $F\text{-}SO_3F$. Această substanță se prepară prin acțiunea fluorului sau a difluorurii de argint asupra acidului amido-sulfonic la 200 °C și fracționînd amestecul de SO_2F_2 și SO_3F_2 (F. B. Dudley și G. H. Cady—1956—1957):

$$5F_2 + 2H_2NSO_3H = N_2 + 6HF + 2FSO_3F$$

$$5F_2 + 2NH_2SO_3H = N_2 + O_2 + 6HF + 2SO_2F_2$$

Este un lichid reactiv, hidrolizabil, oxidant, cu un miros analog monoxidului de fluor care trebuie manevrat cu grijă.

Fluoroclorura de sulfuril SO_2FCl. Se obține încălzind într-o autoclavă la 220—260°C diclorură de sulfuril cu trifluorură de antimoniu în prezența pentaclorurii sau a trifluorodiclorurii de antimoniu drept catalizatori. Ca agenți de fluorurare se pot folosi COF_3, AgF_2, MnF_3. Este un lichid care fierbe la 7,1°C și se solidifică la —124,7°C. Hidrolizează ușor și este absorbit de hidroxid de sodiu.

Acidul clorosulfonic HSO_3Cl. Acidul clorosulfonic a fost pus în evidență de A. T. Williamson (1855) în reacția dintre pentaclorura de fosfor și acidul sulfuric:

$$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + POCl_3 + HCl$$

În această reacție se formează în același timp diclorură de sulfuril:

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

Produșii formați se separă ușor prin distilare fracționată. Se prepară industrial prin reacția dintre acidul clorhidric și anhidrida sulfurică (General Chemical Co U. S. P. 1922). În laborator se saturează cu acid clorhidric gazos, un oleum foarte concentrat sau chiar trioxid de sulf, într-o retortă. Se distilă și se reține porțiunea care trece între 145 și 160 °C și se rectifică între 150— și 155°C într-o aparatură cu șlif.

Acidul clorosulfonic se mai obține în reacțiile dintre clorura unui metal alcalin sau alcalino-pămîntos și anhidrida sulfurică sau în reacția dintre dioxidul de sulf umed și clor în prezența negrului de platină. De

asemenea se mai obține în reacția dintre clorura de sulfuril și apă sau acid sulfuric, sau în reacția dintre acidul sulfuric și agenți cloruranți (S_2Cl_2, PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, CCl_4).

Proprietăți fizice. Acidul clorosulfonic este un lichid mobil, incolor, care fumegă la aer. Are densitatea 1,753 la 20 °C. Pornind de la susceptibilitățile ionice S. S. Dharmatti (1941) a arătat că atomul de clor este direct legat de atomul de sulf. Acidul clorosulfonic se topește la −80 °C și fierbe la 151 °C.

Proprietăți chimice. Acidul clorosulfonic se descompune termic conform reacției:

$$SO_3HCl = SO_3 + HCl \text{ sau } 2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

Aceste descompuneri se pot realiza în tub închis la 180 °C în prezența catalizatorilor (Hg, Sn, Sb și săruri ale lor), care scad temperatura de descompunere. Agenții deshidratanți favorizează al doilea proces. Pe baza acestor reacții, acidul clorosulfonic acționează ca oxidant și clorurant. Apa îl hidrolizează violent formînd acid sulfuric și acid clorhidric:

$$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

Pe baza acestei reacții se poate explica de ce acidul clorosulfonic formează o ceață în aerul umed. Este atacat de hidrogenul sulfurat cu formare de sulf, clorură de sulf și acid sulfuric. Reacționează cu diclorura de sulf:

$$ClSO_3H + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2 + HCl$$

Fosforul este oxidat de acidul clorosulfonic la acid fosforic și oxitriclorură, arsenul, antimoniul și staniul sînt clorurate. Carbonul este oxidat la temperatură înaltă și disulfura de carbon este oxidată la 100 °C:

$$CS_2 + SO_3HCl = SO_2 + HCl + COS + S$$

Acidul clorosulfonic posedă o funcție acidă. În consecință se cunosc săruri, bine cristalizate, mai ales ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Cu clorură de sodiu formează sarea $NaSO_3Cl$.

Hidrocarburile aromatice pot fi sulfonate sau pot conduce la clorura acidului sulfonic, sau la o temperatură mai înaltă la o sulfonă:

$$C_6H_6 + SO_3HCl = C_6H_5SO_3H + HCl$$

$$C_6H_6 + SO_3HCl = C_6H_5SO_2Cl + H_2O$$

$$2C_6H_6 + SO_3HCl = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl + H_2O$$

Are acțiune clorurantă asupra naftalinei formînd anhidridă tetracloroftalică. Reacționează cu alcoolii, fenolii, acizii grași etc. Din punct de vedere fiziologic acționează iritant asupra mucoaselor și pielii.

Recunoaștere și determinare. Acidul clorosulfonic formează o colorație roșie cu pulberea de telur, iar cu cea de selen, una verde. Pentru dozare se descompune în prezența apei și se determină acidul clorhidric.

Întrebuințări. Se poate păstra în stare anhidră în recipiente de fier sau oțel. Servește în scopuri militare, deoarece produce perdele de fum pentru acoperiri. Se întrebuințează în chimia oganică drept agent de sulfonare, clorosulfonare și condensare. Se preferă față de oleum care este prea oxidant. Servește la prepararea zaharinei, cernelurilor și detergenților sintetici. Stabilizează unele materiale plastice. Se transportă în cisterne de oțel moale.

Halogenurile acizilor polisulfurici. Se cunosc difluorura, diclorura și fluoroclorura de pirosulfuril și difluorura și diclorura de trisulfuril.

Difluorura de pirosulfuril $S_2O_5F_2$. Această substanță se poate obține adăugînd picătură cu picătură pentafluorura de antimoniu dizolvată într-un dizolvant, la anhidrida sulfurică (E. Hayek și W. Koller —1951) sau prin acțiunea fluorurilor asupra trioxidului de sulf la temperatură înaltă, pentru a descompune fluorosulfonații intermediari. După fierbere sub reflux se spală compusul și se distilă (E. Hayek —1953).

Tratînd anhidrida sulfurică cu pentafluorură de iod într-o bombă de oțel și distilînd produsul brut la presiune atmosferică se obține difluorură de pirosulfuril (W. Schmidt—1954). Acidul fluorosulfonic tratat cu pentaoxid de diarsen formează difluorură de pirosulfuril. Se distilă întîi între 75 și 90°C pentru ca prin a doua distilare să se obțină difluorura de pirosulfuril după mecanismul următor (E. Hayek, A. Aignesberger, A. Engelbercht —1955):

$$As_2O_5 + 10HSO_3F = 2AsF_2(SO_3F)_3 + 4H_2SO_4 + H_2O$$

$$2AsF_2(SO_3F)_3 = 3S_2O_5F_2 + As_2O_3F_4$$

În reacția dintre fluorura de sodiu cu trei echivalenți de anhidridă sulfurică se obține difluorura de pirosulfuril. Se mai prepară adăugînd încet trifluorură de antimoniu la trioxid de sulf sub reflux.

Proprietăți. Difluorura de pirosulfuril este un lichid incolor, a cărui temperatură de fierbere este 51°C și de congelare —48°C. Densitatea sa este 1,75 la 20°C. Este miscibil cu tetraclorura de carbon, benzenul și alte lichide nepolare. Fumegă la aer și hidrolizează lent:

$$S_2O_5F_2 + H_2O = 2HSO_3F$$

În contact cu platina se descompune conform reacției:

$$S_2O_5F_2 = SO_3 + SO_2F_2$$

Poate fi folosită ca dizolvant inert. Este foarte toxică, comparabilă cu fosgenul (E. Hayek —1955).

Diclorura de pirosulfuril $S_2O_5Cl_2$. Diclorura de pirosulfuril se obține în toate reacțiile susceptibile de a da diclorura de sulfuril cu un exces de anhidridă sulfurică liberă sau născîndă. Se prepară prin acțiunea acidului clorosulfonic sau a oleumului la 80 °C, asupra unui exces de tetraclorură de carbon dizolvat în diclorură de pirosulfuril. Se distilă la 15 mm Hg,

prinzîndu-se porțiunea ce trece între 50 și 60°C, care se tratează cu clorură de sodiu pentru a îndepărta acidul clorosulfonic și se rectifică în vid (M. Sveda, Inorganic Syntheses—1950):

$$2CCl_4 + 2H_2SO_4 = 2COCl_2 + 2HCl + 2SO_3HCl$$

$$SO_3HCl + NaCl = NaSO_3Cl + HCl$$

Se poate trata anhidrida sulfurică cu monoclorură de sulf, diclorură de sulf, diclorură de tionil, pentaclorură de fosfor, oxitriclorură de fosfor în tub închis la 160 °C:

$$3SO_3 + SCl_2 = S_2O_5Cl_2 + 2SO_2$$

$$5SO_3 + S_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2$$

$$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2$$

$$2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$$

$$6SO_3 + 2POCl_3 = 3S_2O_5Cl_2 + P_2O_5$$

Dioxidul de sulf se separă prin refluxare. Produsul brut se fracționează. Se mai poate obține în următoarele reacții:

$$4SO_3 + 2NaCl = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$$

$$2SO_3HCl + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + S_2O_5Cl_2$$

$$4SO_3 + SiCl_4 = SiO_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

$$2SO_3HCl + P_2O_5 = 2HPO_3 + S_2O_5Cl_2$$

$$2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$$

Proprietăți fizice. Diclorura de pirosulfuril este un lichid incolor, higroscopic, care fumegă în aer. Punctul de fierbere (151°C) este foarte variabil datorită impurităților. Are densitatea 1,837 la 20°C. Spectrul Raman a indicat structura $ClO_2S—O—SO_2Cl$ cu atomii de sulf înconjurați tetraedric.

Proprietăți chimice. Diclorura de pirosulfuril se descompune termic la 400 °C, conform reacțiilor:

$$S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2Cl_2$$

$$S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2 + Cl_2$$

Este deci un agent clorurant. Selenul și telurul sînt transformați în tetracloruri. Hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf și apoi la clorură de sulf. Clorul este deplasat de acidul bromhidric și iodhidric, însă compușii care rezultă sînt instabili și se descompun analog celei de-a doua reacții de mai sus. Cu apă în exces sau în cantitate mai mică au loc următoarele reacții de hidroliză:

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl$$

$$S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2HClO + 2SO_2$$

Reacționează cu iodura de potasiu punînd în libertate iodul, care reacțio nează în parte cu dioxidul de sulf.

Fluoroclorura de pirosulfuril S_2O_5FCl. A fost preparată de A. Engelbrecht (1953). Se obține în reacția dintre diclorura de pirosulfuril cu difluorura de argint. Fierbe la 100,1°C și se topește la −65°C. Este descompusă de apă și hidroxizi alcalini la cald. Are densitatea 1,797.

Difluorura de trisulfuril $S_3O_8F_2$. A fost obținută de H. A. Lehmann și L. Kolditz (1953) saturînd anhidrida sulfurică cu trifluorură de bor. Este un lichid care fierbe la 120°C. Are densitatea 1,86.

Diclorura de trisulfuril $S_3O_8Cl_2$. A fost preparată de H. A. Lehmann și G. Ladwig (1956) din produșii de reacție dintre anhidrida sulfurică și tetraclorura de carbon, la 80°C. După îndepărtarea fosgenului se distilă ichidul în vid. Este un lichid incolor, care se descompune la 116°C în diclorură de pirosulfuril și trioxid de sulf. Fierbe la 75°C sub 5 mm Hg și se solidifică la 18,7°C. Este solubilă în benzen și tetraclorura de carbon. Fumegă în aer și hidrolizează.

Peroxohalogenuri. Difluorura de peroxodisulfuril $F-(SO_2)-O-O-SO_2-F$ se prepară prin acțiunea fluorului diluat cu azot amestecat cu trioxid de sulf asupra difluorurii de argint într-un reactor la peste 200°C și într-un exces de anhidridă sulfurică:

$$SO_3 + F_2 = FSO_3F$$

$$2SO_3 + F_2 = S_2O_6F_2$$

Separarea de fluorosulfonat se face prin distilare, acesta fiind mai volatil.

Proprietăți. Difluorura de peroxodisulfuril este un lichid incolor. Hidrolizează în apă și este descompus de alcalii:

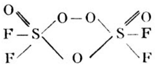
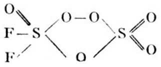
$$S_2O_6F_2 + H_2O = 2FSO_3H + 1/2O_2$$

$$S_2O_6F_2 + 6HO^- = 2SO_4^{2-} + 2F^- + 3H_2O + 1/2O_2$$

Pune iodul în libertate din ioduri:

$$S_2O_6F_2 + H_2O + 2I^- = SO_3F^- + F^- + SO_4^{2-} + 2H^+ + I_2$$

Prin scîntei condensate la −50°C asupra unui amestec de oxigen și difluorură de tionil se obține un lichid din care prin fracționare se separă difluorură de sulfuril și doi compuși peroxidici $S_2O_5F_4$ și $S_2O_6F_2$ care au fost formulați ca niște ozonide fluorurate (U. Wannagat și B. Mennicken — 1955):

 și 

COMBINAȚIILE CICLICE ALE SULFULUI

Sulful formează două tipuri de compuși ciclici. Unii dintre ei sînt formați din atomi de același fel și alții din atomi de mai multe feluri. Primii se numesc compuși homociclici, iar ceilalți compuși heterociclici. Numărul homociclurilor cunoscute este incomparabil mai mic decît al heterociclurilor. Atomul de sulf are în ultimul strat configurația electronică $(3s)^2$ $(3p_x)^2$ $(3p_y)$ $(3p_z)$. El poate forma două covalențe.

Legăturile prin orbitali p sînt perpendiculare ca în hidrogenul sulfurat ($\alpha = 92°$). În ciclurile S_6 unghiul este 100°, iar în ciclurile S_8 unghiul este 107°. Aceasta se explică prin impiedicări sterice sau prin intervenția unei hibridizări cu participarea orbitalilor $3d$. Deoarece unghiul de valență al sulfului are valori foarte diferite, el poate participa la formarea unui mare număr de heterocicluri. Starea S^+ caracterizată prin trei electroni p impari apare în ciclurile tritiazilice ca și în ionul sulfit. Starea S^{2+} caracterizată printr-un electron impar în orbitalii $3s$ și $3p$ se întîlnește în trioxidul de sulf ciclic sub formă hibridizată sp^3. Unghiul O-S-O este de circa 100°.

Sulful solid constă din molecule ciclice S_8. Atomii de sulf din ciclu se pot înlocui cu alți atomi cu o covalență egală cel puțin cu doi și cu volum atomic de același ordin de mărime. Substituirea sulfului din ciclu cu un atom cu covalență superioară permite formarea unor lanțuri laterale care pot conține funcții interesante. Se pare că numai azotul poate înlocui unul sau jumătate din atomii de sulf din ciclu.

Combinații homociclice. Elementele grupei a VI-a principale prezintă posiblitatea de a forma cicluri în stare elementară, fără substituenți pe ciclu, deoarece ele funcționează dicovalent. Unele din modificațiile sulfului conțin molecule ciclice *W.* Copisaroff a presupus în anul 1921 că moleculele de sulf elementar sînt ciclice. Prin studii de raze X s-a stabilit că sulful rombic (S_8, S_α) precum și sulful monoclinic (S_8, S_β) este format dintr-un ciclu neplan în formă de coroană, conținînd opt atomi de sulf cu distanțele interatomice S-S de 2,037 Å și unghiul S-S-S de 107,48° (S. C. Abrahams - 1955) : Molecula S_8 se numește în consecință ciclooctasulfan. Deși ciclul octaatomic este stabil, totuși la topire sau la atac cu acid sulfuros, azotit de sodiu, cianuri și fosfuri organice se deschide. Peste punctul de fierbere, vaporii de sulf conțin molecule ciclice S_8 care se rup cu creșterea temperaturii (C. S. Lu și J. Donohue—1944). Tratînd o soluție saturată de tiosulfat de sodiu cu acid clorhidric (E. C. Engel—1891) a extras cu toluen sulful ciclic S_6 (S_ε, S_ρ sau sulf romboedric). S-a constatat că în dizolvanți organici acest sulf are molecula S_6 (A. Aten — 1914). Măsurători de masă moleculară, formă cristalină, spectrul de difracție cu raze X și spectrul de absorbție confirmă că S_6 este o specie chimică (R. E. Whitefeld și C. Frondel—1950).

Și în cazul moleculei S_6 este vorba de un ciclu neplan cu distanța S-S 2,0 Å și unghiul S-S-S 100°, după cum rezultă din determinările röntgenografice ale lui J. Donohue, A. Caron și E. Goldish (1958). Acest

ciclohexasulfan este atacat de trifenilfosfină. După N. W. Luft (1955), în fază de vapori, pe lîngă moleculele ciclice observate S_8, S_6, S_4 și S_2 există și molecule ciclice S_7, S_5 și S_3.

Combinații heterociclice. Combinațiile heterociclice ale sulfului se clasifică în compuși heterociclici propriu-ziși și compuși heterociclici alternanți sau pseudoheterociclici. Sulful este elementul care formează cele mai multe combinații heterociclice propriu-zise, mai ales cu azotul. Există chiar un cation ciclic $(N_3S_4)^+$ (E. Demarçay- 1880). Sulful formează heterocicluri alternante de tipul B-S, Si-S, N-S, P-S, As-S, O-S.

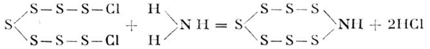
Heterocicluri propriu-zise. Din această categorie se cunosc heptasulfimida S_7NH, hexasulfdiimida $S_6(NH)_2$, tetrasulfdiimida $S_4(NH)_2$, ciclotetratiodiimida $S_4N_2H_2$, $S_5N_3(CH_3)_3$, trisulfodinitroxidul S_3N_2O, trisulfodinitrodioxidul $S_3N_2O_2$ și trisulfodinitropentoxidul $S_3N_2O_5$.

Cicloheptatioimida S_7NH sau *heptasulfimida*. A fost obținută de T. Machbeth și J. Graham (1923). H. Garcia Fernandez a propus o formulă ciclică cu o grupă imidică. A fost izolată în stare pură de M. Arnold (1942). Se obține alături de alți compuși în reacția dintre amoniacul gazos și monoclorură de sulf, în soluție cloroformică la —15°C. După filtrarea clorurii de amoniu amestecul de sulf, tetrasulfură de tetraazot și heptasulfimidă se extrage cu alcool metilic din care cristalizează (M. Goehring, H. Herb, 1952, A. Meuwsen și F. Schlossnagel—1953). H. Garcia Fernandez și V. Brustier (1949) o prepară prin acțiunea amoniacului de 21°Bé asupra monoclorurii de sulf în tetraclorură de carbon și o extrag cu acetonă. Dizolvantul cel mai indicat este dimetilformamida :

$$Cl_2S_2 + 5S + 3NH_3 = S_7NH + 2NH_4Cl$$

Reacțiile care au loc decurg ca și cînd în soluție ar exista dicloroheptasulfan care ar reacționa cu amoniacul :

$$S_2Cl_2 + 5S \rightleftarrows S_7Cl_2$$



Este o combinație gălbuie-incoloră, cristalizată în sistemul monoclinic, care se topește la 112,5°C. Este puțin stabilă. A fost studiată röntgenografic și constă dintr-un ciclu neplan (M. Goehring —1957). Se descompune ușor în atmosferă umedă la temperatura obișnuită. Din reacția :

$$S_7NH + 2HI = 7S + I_2 + NH_3$$

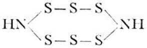
rezultă că un singur atom de sulf are gradul de oxidare +2 iar restul au gradul de oxidare nul. Este solubilă în clorură de metilen și disulfură de carbon.

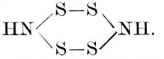
Dizolvată în alcool metilic la —18°C formează cu acetatul de mercur (II), $Hg(S_7N)_2$, deci se comportă ca un acid. Dizolvată în dimetilformamidă

la $-70°C$ reacţionează cu azotatul de mercur (I) rezultînd HgS_7N, care precipită cu apă. S-au mai obţinut săruri de sodiu, cupru şi argint. Se mai cunoaşte un sulfonat S_7N-SO_3H rezultat în reacţia cu trioxid de sulf şi o serie de derivaţi organici.

Ciclohexatiodiimida $S_6(NH)_2$. Hexasulfdiimida a fost izolată de J. W e i s s (1959) din produşii de reacţie ai amoniacului cu monoclorura de sulf prin cromatografie pe coloană cu alumină.

Este o substanţă incoloră, cristalizată în sistemul rombic, insolubilă în apă. Este solubilă în dizolvanţi organici. Se topeşte la 140°C. Este un acid slab cu o structură foarte probabil simetrică :



Ciclotetratiodiimida $S_4(NH)_2$. A fost obţinută de H. G a r c i a F e r n a n d e z (1951), reducînd tetrasulfura de diazot în eter anhidru cu o soluţie eterică de tetrahidroaluminat de litiu şi o soluţie alcoolică de clorură de staniu (II). Soluţia roşie se evaporă în vid, se extrage cu eter anhidru şi se evaporă. Se solidifică la 0°C. Cristalele se descompun uşor şi explodează la încălzire. Determinări crioscopice, în dioxan, conduc la formula $S_4(NH)_2$. Este solubilă în acetonă, eter, sulfură de carbon şi ciclohexan. Spectrul de absorbţie în ultraviolet indică funcţia imidică şi cea de persulfură (H. G a r c i a F e r n a n d e z — 1959) din care rezultă structura ciclică :  Au fost preparaţi o serie de derivaţi organici ai acestei substanţe (S. T. L e v i — 1931, M. B e c k e — G o e h r i n g şi H. J e n n e — 1958 — 1959).

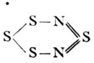
Tetrasulfdiimida $S_4(NH)_2$ liniară nu se cunoaşte ca atare, ci numai sub forma unor derivaţi cărora li s-a determinat masa moleculară, spectrele de absorbţie în infraroşu şi gradul mediu de oxidare a sulfului. După cum se observă, cele două structuri sînt izomere.

Tetrasulfura de diazot N_2S_4. H. G. F e r n a n d e z (1959) a obţinut persulfura de azot încălzind sub presiune de 5 kgf/cm² într-o autoclavă la 105°C tetrasulfura de azot N_4S_4 cu un exces de disulfură de carbon. Are loc reacţia :

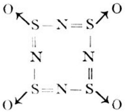
$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_4 + 2S + 2/x(SCN)_x$$

Prin răcirea soluţiei se separă polimerul tiocianic. Se evaporă în vid şi se extrage cu eter anhidru. Lichidul obţinut se răceşte la $-30°C$ şi se separă sulf. Lichidul evaporat se purifică prin distilare în vid la 60°C.

Spectrul de absorbţie în infraroşu indică o bandă la 3 340 cm^{-1}, caracteristică funcţiei imidă, însă deformată. Prin analogie cu N_4S_4 compusului respectiv i s-a atribuit structura :



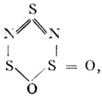
Oxisulfuri de azot. Sînt cunoscute pînă în prezent următoarele combinații între azot, sulf și oxigen :



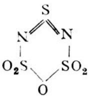
$N_4S_4O_4$,



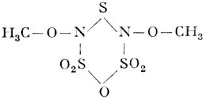
S_3N_2O



$S_3N_2O_2$



$S_3N_2O_5$



$S_3N_2O_7(CH_3)_2$

Tetrasulfotetraazottetroxidul a fost obținut de E. Fluck și M. Becke — Goehring (1957). Se observă că este vorba de un ciclu alternant.

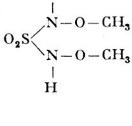
Trisulfodinitroxidul a fost obținut de A. Meuwsen și M. Lössel (1953) prin acțiunea diclorurii de tionil asupra $Hg_5(SN)_8$ în disulfură de carbon. Se prezintă sub forma unui ulei oranj puțin stabil.

Trisulfodinitrodioxidul a fost izolat din produșii de reacție ai diclorurii de tionil cu amoniac în eter de petrol la —80°C sau din reacția între tetrasulfura de tetraazot și diclorură de tionil la fierbere (M. Goehring și J. Heinke—1953) :

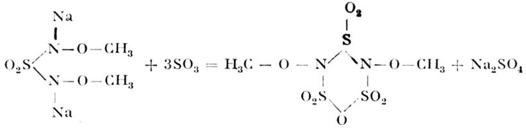
$$2SO_2 + N_4S_4 = 2N_2O_2S_3$$

Este un compus cristalin gălbui, ușor hidrolizabil. Pe baza reacției de mai sus și cu sulf radioactiv s-a dovedit structura ciclică (M. Goehring și J. Heinke—1955).

Trisulfodinitropentoxidul se obține prin oxidarea la 50°C a tetrasulfurii de tetraazot cu exces de anhidridă sulfurică și descompunerea produsului intermediar. Cu sulf radioactiv și prin hidroliză s-a dovedit structura de mai sus (**M. Goehring, H. Hohenschutz și J. Ebert—1954**). **Plecînd de la diclorura de sulfuril și *o*-metil-hidroxilamină, M. Goehring și H. K. A. Zahn (1956) obțin dimetoxisulfamida :**

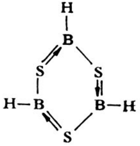


Sarea de sodiu obţinută cu alcoolat, reacţionează cu trioxid de sulf formînd un ciclu, anhidrida acidului N, N'-dimetoxisulfamido-disulfonic (IV) :



Combinaţii heterociclice alternante ale sulfului. Sulful formează cicluri alternante cu borul, siliciul, azotul, fosforul, arsenul şi oxigenul. Cele mai importante şi mai bine studiate sînt ciclurile alternante cu azotul.

Cicluri alternante ale sulfului cu borul. A. Stock şi M. Blix (1901) au descris compuşii de adiţie $B_2S_3.BCl_3$ şi $B_2S_3.BBr_3$ iar A. Stock şi H. Popenberg (1901), compusul $B_2S_3.H_2S$. Aceste combinaţii sînt derivaţi ciclici ai borsulfolului, necunoscut încă în stare liberă :



Derivaţii borsulfolului se obţin prin două metode (E. Wiberg şi W. Sturm — 1955), prima pornind de la hidrogen sulfurat cu halogenuri, alchil sau arilhalogenuri de bor sau prin reacţii de substituţie pe ciclul borsulfolic :

$$3BX_3 + 3H_2S \rightleftarrows (XBS)_3 + 6HX$$

$$(BrBS)_3 + BX_3 = (XBS)_3 + BBr_3$$

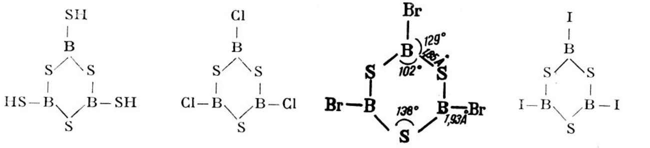
Dintre derivaţii anorganici se cunosc acidul trimetatioboric, triclor, tribrom- şi triiodborsulfolic.

Acidul trimetatioboric (trisulfhidrilborsulfolul — W. Sturm — 1955) se obţine din tribromură de bor şi hidrogen sulfurat în disulfură de carbon la temperatură înaltă.

Acidul trimetatioboric este mai stabil decît ciclul dimetatioboric din cauza lipsei de tensiune în ciclu. Ciclul hexaatomic a fost dovedit prin spectrul Raman (J. Goubeau).

Triclorborsulfolul se obţine din borsulfol şi triclorură de bor, tribromborsulfolul din borsulfol şi tribromură de bor, iar triiodborsulfolul

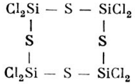
din borsulfol și acid iodhidric. Componenții se dizolvă în disulfură de carbon. Primele două sînt lichide gălbui, ultimul constă din cristale incolore. Numai tribromborsulfolul a fost studiat röntgenografic (Z. V. Zvonkova — 1958).



1) Acid trimetatioboric 2) Triclorborsulfolul 3) Tribromborsulfolul 4) Triiodborsulfolul

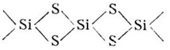
Stabilitatea derivaților halogenați scade de la iod la fluor care nu se cunoaște.

Cicluri alternante ale sulfului cu siliciul. Combinațiile în care există o legătură Si-S nu sînt stabile ca atare ci numai sub formă polimerizată. Din reacția tetraclorurii de siliciu cu hidrogenul sulfurat s-a separat compusul Cl_2SiS (J. Pierre — 1847 — 1848) pe care Y. P. Ettienne (1953) l-a găsit dimer cu un ciclu tetraatomic. Studiind reacția la 500°C, W. C. Schumb și W. J. Bernard au separat un tetramer $(Cl_2SiS)_4$ cu structura :



S-au obținut analog și Br_2SiS și $(NH_2)_2$ SiS.

Trebuie remarcat că disulfura de siliciu are o structură care conține cicluri tetraatomice legate sub formă de lanțuri spiranice :



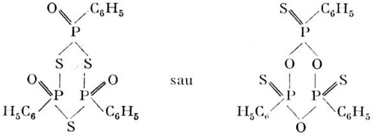
Prin tiohidroliza diclorometilsilanului $(CH_3)_2$ $SiCl_2$ în soluție de eter de petrol G. Peyronel (1953) a obținut trimerul $[(CH_3)_2SiS]_3$, care prin încălzire formează dimerul $[(CH_3)_2SiS]_2$. Din determinări de moment de dipol, electronografice, spectre Raman și în infraroșu rezultă că trimerul nu este plan (formă sterică scaun și baie), pe cînd dimerul posedă un ciclu plan cum rezultă din studii electronografice (M. Yokoi și colab. 1955 — 1957, H. Kriegsman și H. Claus — 1959, J. Goubeau și W. Hiersemann—1957).

Cicluri alternante ale sulfului cu fosforul. S-a cercetat structura unor sulfuri de fosfor P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10}, singurele care au compoziție bine definită. Toate sînt compuși cristalini galbeni, formați prin reacția directă

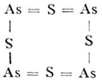
a elementelor. Structurile lor au fost studiate de Y. C. Leung și colab. (1957) pentru trisulfura de tetrafosfor, S. van Houten și E. H. Wiebenga (1957) pentru pentasulfură de tetrafosfor P_4S_5, A. Vos și E. H. Wiebenga (1955 — 1956) pentru heptasulfură de tetrafosfor P_4S_7 și pentru decsulfură de tetrafosfor P_4S_{10}. Aceste combinații conțin legături între atomii P-S care fac parte din molecule ciclice. Ultima combinație posedă o structură asemănătoare urotropinei. Acești compuși conțin ticluri condensate. Anschütz și W. Winth (1956) au obținut un crimer $(C_2H_5POS)_3$ în reacția :

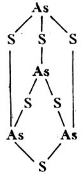
$$C_6H_5PH_2 + SOCl_2 = C_6H_5POS + 2HCl$$

Prin hidroliză acest compus formează hidrogen sulfurat și $C_6H_5PO_2H$, ceea ce arată că sulful este divalent, deci structura moleculei ar fi un hexaciclu alternant fosfor-sulf însă nu ar fi exclusă nici o structură hexaciclică alternantă fosfor-oxigen :



Cicluri alternante ale sulfului cu arsenul. Sulfurile arsenului au structuri ciclice. Se cunoaște structura realgarului As_4S_4 și a trisulfurii de diarsen As_2S_3. Printr-un studiu cu raze X, D. Clark (1952) a arătat că realgarul are structura tetrasulfurii de tetraazot. Structura trisulfurii de diarsen a fost studiată de N. Morimoto (1954) :





Această combinație are o structură asemănătoare urotropinei. În ambele combinații este vorba de cicluri condensate.

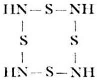
Cicluri alternante ale sulfului cu azotul. Această clasă de compuși heterociclici ai sulfului este cea mai importantă, dat fiind numărul mare al acestor compuși (M. B. Goehring — 1957). Se cunosc următoarele

cicluri principale anorganice hexa- sau octaatomice cu legături simple sau duble conjugate :



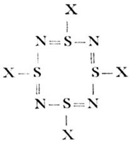
N_4S_4

Tetrasulfura de tetraazot



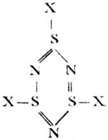
$S_4N_4H_4$

Tetratiotetraimida



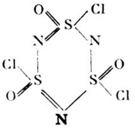
$S_4N_4X_4$

Halogenuri de tetratiazil



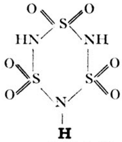
$S_3N_3X_3$

Halogenuri de tritiazil



$S_3N_3O_3Cl_3$

Triclorura de trioxotritiazol



$S_3N_3O_6H_3$

Trisulfuril triimida

Se cunosc și săruri de tiotritiazil $N_4S_3^+$.

Tetrasulfura de tetraazot S_4N_4. A. Gregory în anul 1835 și E. Soubeiran (1838) au obținut tetrasulfură de tetraazot prin reacția dintre clorura de sulf și amoniac. S-au folosit ca dizolvanți tetraclorura de carbon, disulfura de carbon și benzenul (M. Arnold-1936). Reacția fiind exotermă, produsul de reacție se răcește, se filtrează clorura de amoniu, se extrage cu eter heptasulfimida, iar cu dioxan tetrasulfura de tetraazot :

$$6SCl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + 12NH_4Cl + 2S$$

Se mai poate obține din sulf și amoniac lichid sub presiune (O. Ruff L. Hecht-1911) sau din elemente :

$$10S + 4NH_3 = 6H_2S + S_4N_4$$

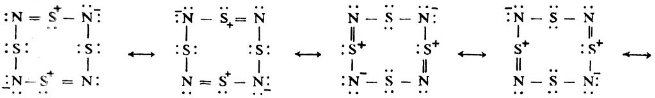
$$S_8 + 4N_2 = 2S_4N_4$$

Hidrogenul sulfurat se fixează cu iodura de argint și tetrasulfura de tetraazot se extrage cu dizolvanți organici. Are aspectul unor cristale galben-oranj. Se topește la 178°C. Densitatea sa este 2,922. Este insolubilă în apă și solubilă în dizolvanți organici: benzen, disulfură de carbon, dioxan etc. Determinări ebulioscopice și crioscopice au indicat formula S_4N_4. Explodează prin topire sau lovire. Cu amoniacul formează un amoniacat $S_4N_4 \cdot 2NH_3$, cu acidul clorhidric formează ClS_4N_3, prin clorurare $(ClSN)_3$ și prin bromurare, $Br_6S_4N_4$. Adiționează trioxid de sulf formînd $N_4S_4 . 2SO_3$,

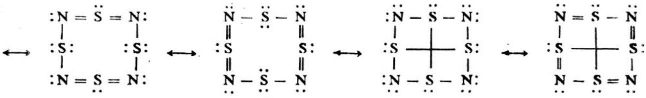
$N_4S_4 \cdot 4SO_3$ și o serie de halogenuri formînd $N_4S_4 \cdot 4BF_4$, $S_4N_4 \cdot TiCl_4$, $S_4N_4 \cdot SbCl_5$, $(S_4N_4)_2 \cdot SnCCl_4$. Cu o soluție diluată de hidroxizi formează tritionat și tiosulfat, iar în soluție concentrată sulfit și tiosulfit :

$$S_4N_4 + 6HO^- + 3H_2O = 2SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} + 4NH_3$$

M. Goehring (1957) consideră posibilă următoarea mezomerie între structurile limită :

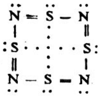


a) b) c) d)



e) f) g) h)

Se admite, în general, forma clasică (e). Cercetînd structura tetrasulfurii de tetraazot, I. Lindquist admite că se stabilesc legături π cu electronii p, ceea ce poate fi redat prin structura :



Formulele mezomere (a) — (f) susțin formula clasică. Prin hidroliza tetraazoturii de sulf se formează hidrazină, azot sau oxid de diazot, deci în moleculă nu se găsesc legături N—N. Gradul de oxidare a sulfului (+3) rezultă din reacția cu acidul iodhidric :

$$S_4N_4 + 12H^+ + 12I = 4S + 4NH_3 + 6I_2$$

Reacțiile de hidroliză în mediu slab alcalin și în mediu de sulfit duc la concluzia că doi atomi de sulf sînt S^{2+} și doi S^{4+}, adică gradul mediu de oxidare este (3^+) :

$$2S_4N_4 + 6OH^- + 9H_2O = 2S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + 8NH_3$$

$$S_4N_4 + 2HSO_3^- + 2HO^- + 4H_2O = 2S_3O_6^{2-} + 4NH_3$$

Concluzia este că în moleculă nu există legături σ S-S și N-N, ci numai legături S-N. Dintre determinările de structură pare verosimilă aceea a lui Chia-Si-Lu și J. Donohue pe baza difracției de electroni

care descriu molecula cu un pătrat în vîrful căruia se găsesc atomii de azot, iar atomii de sulf în vîrfurile unui tetraedru alternînd cu cei de azot (fig. 160). Structura este confirmată prin raze X de D. Clark (1952). Ținînd seama de distanțele S-N = 1,74 Å, S-N = 1,54 Å și S-S = 2,08 Å se apreciază că distanța reală S-N = 1,62 Å indică un caracter de dublă legătură. Distanțele S-S de 2,58 Å și 2,71 Å indică absența legăturilor S-S în moleculă. Folosind atomi marcați $^{35}S^x$, M. Goehring și J. Ebert (1955) aduc dovezi în favoarea structurilor în rezonanță. Ei au sintetizat tetrasulfura de tetraazot din compuși cu S^{2+} și S^{4+} marcat și au descompus-o ca să rezulte compuși ce conțin S^{2+} și S^{4+}. Dacă stările S^{2+} și S^{4+} participă prin rezonanță la o combinare intramoleculară :

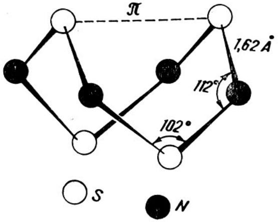
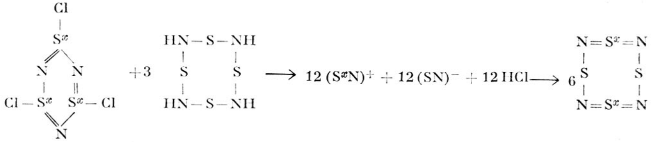


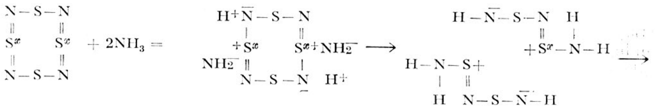
Fig. 160

$$2S^{2+} + 2S^{4+} = 4S^{3+}$$

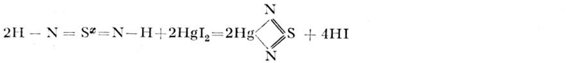
cu formarea stării medii de oxidare S^{3+}, atunci la descompunerea tetrasulfurii de tetraazot activitatea trebuie să se regăsească în mod egal în compusul cu S^{2+} și în cel cu S^{4+}, indiferent care a fost marcat inițial. S-a sintetizat tetrasulfura de tetraazot marcată, astfel :



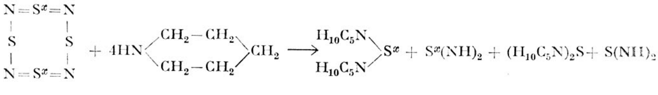
Prin reacțiile cu iodura de plumb (II) și de mercur (II) și cu piperidina N_4S_4 se poate descompune într-un compus cu S^{2+} și unul S^{4+}. În amoniac lichid reacția are loc astfel :



$$\longrightarrow 2H-N=S + PbI_2 = Pb(NS)_2 + 2HI$$



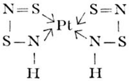
Activitatea apare în mod egal în $Pb(NS)_2$ ca şi în $Hg(SN)_2$, ceea ce arată că datorită rezonanţei în tetrasulfură de tetraazot nu există vreo diferenţă între S^{2+} şi S^{4+}. În reacţia cu piperidina care nu se combină decît cu sulful divalent, activitatea apare atît în dipiperidina cu S^{2+} cît şi în tiodiimidă, ceea ce demonstrează echivalenţa atomilor de sulf :



a b c d e f

Toate datele demonstrează, deci, că cei patru atomi de sulf sînt echivalenţi, ceea ce este bine redat de structurile (a) — (f) în rezonanţă , distanţa S-N avînd o valoare intermediară între simpla şi dubla legătură.

Prin tratarea carbonililor unor metale cu tetrasulfură de tetraazot în dizolvanţi organici s-au obţinut combinaţii de tipul $Me(SN)_4$ cu structură plană (I. Lindquist şi J. Weiss —1958), care în urma lucrării lui T. S. Piper (1958) s-a dovedit că ar conţine hidrogen şi ar avea următoarea structură (I. Lindquist şi R. Rosenstein—1958) :



Prezenţa hidrogenului s-a pus în evidenţă prin existenţa în infraroşu a frecvenţei caracteristice NH.

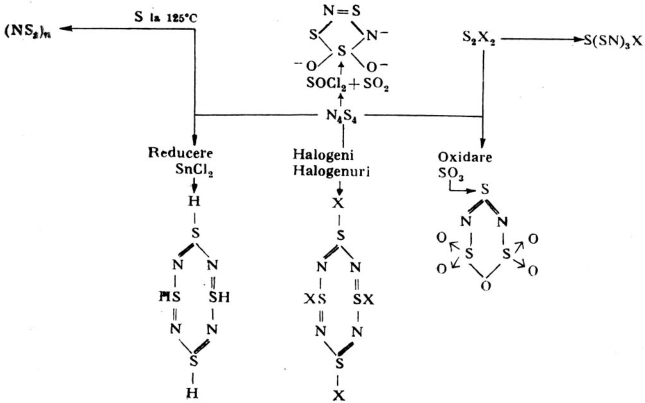
Tetrasulfura de tetraazot este punctul de plecare pentru o serie de compuşi ciclici ai sulfului şi azotului. Astfel, de exemplu, prin acţiunea halogenurilor S_2X_2 asupra tetrasulfurii de tetraazot la cald se obţin săruri (A. Meuwsen — 1932) :

$$3S_4N_4 + 2S_2X_2 \longrightarrow 4(N_3S_4)X \qquad X = Cl \text{ sau } Br$$

Din aceste combinaţii prin dublu schimb se prepară şi alte săruri.

Unele metale reacţionează cu tetrasulfură de tetraazot în dizolvanţi neapoşi spre a forma compuşi de tipul : $Pb(NS)_2$., $Ag(NS)_2$, $Cu(NS)_2$, $Tl(NS)_2$ etc. Monomerul NS nu este cunoscut, însă radicalii SN^- şi SN^+

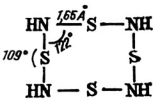
există în săruri și în ioni complecși. Schema următoare concentrează cîteva direcții de reacție a tetrasulfurii de tetraazot :



Tetratiotetraimida $(SNH)_4$. H. Wölbling (1908) a obținut tetratiotetraimida printr-o metodă precizată de A. Meuwsen și M. Lösel (1953). Soluția benzenică a tetrasulfurii de tetraazot se încălzește cu un exces dintr-o soluție de $SnCl_2.2H_2O$ 40% în metanol în prezentța apei :

$$S_4N_4 + 2(SnCl_2 \cdot 2H_2O) + 4H_2O = (SNH)_4 + 2HCl + 2[ClSn(OH)_3H_2O]$$

Este o substanță incoloră care se descompune la 150°C. Este insolubilă în apă. M. Arnold a propus structura următoare, sprijinită de reacția :



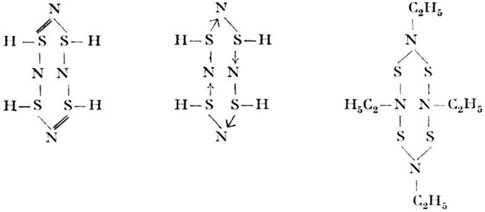
$$S_4N_4H_4 + 8I^- + 8H^+ = 4S + 4I_2 + 4NH_3$$

care arată că gradul mediu de oxidare al sulfului este +2. Spectrul de emisie Röntgen al sulfului în tetratiotetraimidă confirmă această valoare. Spectrul în infraroșu conține frecvența caracteristică grupei NH, pe cînd a grupei SH lipsește. Structura s-a stabilit definitiv röntgenografic (R.L.

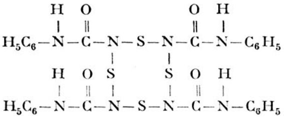
S a s s și J. D o n o h u e — 1957). Structura aceasta mai este susținută și de faptul că substanța se oxidează la tetrasulfură de tetraazot :

$$S_4N_4H_4 + 2Cl_2 = S_4N_4 + 4HCl$$

Prin hidroliza $(SNC_2H_5)_4$ se obține amina de origină, ceea ce demonstrează că există o legătură directă $N\text{-}C_2H_5$. Pentru această combinație s-au scris trei formule tautomere :

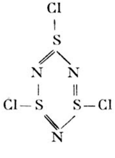


Reacționează cu fenil-izocianatul formînd derivatul :



care hidrolizează formînd fenil-uree, ceea ce este o altă dovadă de structură. Substituția atomilor de hidrogen s-a făcut cu radicalii $-C_2H_5$, $-CH_3$, $-CH_2OH$, $-CH_2-O\,COCH_3$, $-COCH_3$ etc. Prin reacție cu $NaC(C_6H_5)_3$ se obține sarea $S_4N_4H_2Na_2$ și $S_4N_4Na_4$. S-au obținut și alte săruri $N_4S_4H_2Cu_2Cl_2$, $[Cu(NS)]_x$, $[Ag(NS)]_x$, $[Hg_2(SN)_2]_x$, $[Hg(NS)_2]_x$ etc. (A. M e u w s e n și M. L ö s e l - 1953).

H a l o g e n u r i d e t r i t i a z i l . Triclorura de tritiazil $(ClSN)_3$. Trecînd clor gazos printr-o suspensie de tetrasulfură de tetraazot într-un dizolvant organic se obține triclorura de tritiazil (A. A n d r e o c c i — 1897). Determinări de masă moleculară arată că este un trimer cu structura (A. M e u w s e n — 1931) :



Este un compus cristalin, galben, care se topeşte cu descompunere la 162,5°C. Este solubilă în tetraclorură de carbon. Cu trioxidul de sulf formează compuşi de adiţie $(NSCl)_3 . 6SO_3$ şi $(NSCl)_3 . 3SO_3$. Reacţionează cu tetratiotetraimida şi heptasulfimida :

$$4(ClNS)_3 + 3(SNH)_4 = 6S_4N_4 + 12HCl$$

$$4(ClNS)_3 + 12S_7NH = 6N_4S_4 + 12HCl + 72S$$

Prin alcooliză şi amonoliză se distruge ciclul :

$$(NSCl)_3 + 12C_2H_5OH = 3S(OC_2H_5)_4 + 3NH_4Cl$$

$$(NSCl)_3 + 3NH_3 = N_3S_3(NH_2)_3 + 3\,HCl \rightarrow 3S\begin{matrix} \diagup N-H \\ \diagdown N-H \end{matrix}$$

Trifluorura de tritiazil. A fost preparată prin fluorurarea triclorurii de tritiazil cu florură de argint (II) (H. S c h r ö d e r şi O. G l e m s e r—1959) în tetraclorură de carbon. Este o substanţă incoloră, cristalină, cu punct de topire 74,2°C şi de fierbere 92,5°C. Este solubilă în tetraclorură de carbon şi benzen. Determinări de masă moleculară, hidroliza şi reacţia cu acid iodhidric confirmă o structură asemănătoare clorurii.

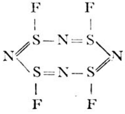
H a l o g e n u r i d e t e t r a t i a z i l. O. G l e m s e r, C. S c h r ö d e r şi H. H a e s s e l e r (1955) au obţinut tetrafluorura de tetratiazil $N_4S_4F_4$ prin acţiunea fluorurii de argint (II) asupra tetrasulfurii de tetraazot, iar W. M u t h m a n n şi E. C l e v e r (1896) prin acţiunea bromului asupra tetrasulfurii de tetraazot au obţinut tetrabromura de tetrasulf tiazil $Br_4N_4S_4$. Ambii compuşi sînt cristalini. Prin hidroliză şi determinarea masei moleculare s-a confirmat faptul că fluorura este un tetramer ciclic. Tratînd o suspensie de tetrasulfură de tetraazot în disulfură de carbon cu un conţinut de clor sau brom, E. D e m a r ç a y (1881) a obţinut tetraclorura şi tetrabromura de tetratiazil. În amoniac lichid, halogenurile respective suferă un proces de amonoliză :

$$-N=S\begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown \end{matrix} + 2NH_3 \longrightarrow -N=S\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown \end{matrix} + NH_4X$$

Din reacţia de hidroliză rezultă că sulful are gradul de oxidare +4 :

$$S_4N_4F_4 + 12H_2O = 4NH_4F + 4H_2SO_3$$

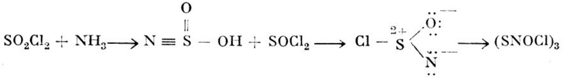
Molecula $N_4S_4F_4$ trebuie să fie simetrică, întrucît are un moment de dipol nul. Aceste fapte, precum şi absenţa legăturii S—S indică structura :



Triclorura de trioxitritiazil $(SNOCl)_3$. A fost descoperită de A. V. K i r s a n o v (1950) pe baza reacției:

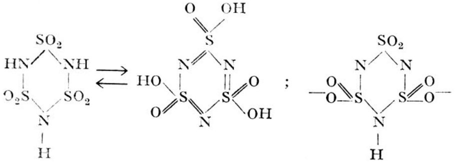
$$H_2N - SO_2OH + 2PCl_5 = 3HCl + POCl_3 + ClSO_2 - N = PCl_3 \xrightarrow[\text{termică}]{\text{Descompunere}} (SNOCl)_3$$

Există doi izomeri *cis-trans* sau α și β. Izomerul α al triclorurii de trioxitritiazil are punctul de topire 42—43°C iar izomerul β are punctul de topire 144—145°C. Forma α a triclorurii de trioxitritiazil se mai obține și prin reacția dintre diclorura de sulfuril și amoniac (M. G o e h r i n g — 1953) în prezența diclorurii de tionil:



Masa moleculară determinată crioscopic și hidroliza triclorurii de trioxitritiazil confirmă structura propusă de A. V. K i r s a n o v. Prin clorurarea tetrasulfurii de tetraazot se obține un compus galben ciclic, de formulă $(ClSN)_3$. Prin tratarea acestuia cu trioxid de sulf se obține triclorura de trioxitritiazil.

Trisulfuriltriimida $(SO_2)_3(NH)_3$. H. T r a u b e (1892) încălzind sulfamida $O_2S(NH_2)_2$ cu o sare de argint a separat din soluție o sare de argint a trisulfuriltriimidei $Ag_3(NSO_2)_3 . 3H_2O$. A. H a n t z s c h și A. H o l l (1901) au obținut-o liberă și au constatat că este un trimer ciclic, pentru care au propus tautomeria de mai jos, iar A. M e u w s e n (1954), admițînd că numai doi hidrogeni se disociază a dat formularea alăturată:



Structura ciclică a trisulfuriltriimidei a fost dovedită prin determinarea masei moleculare, röntgenografic și prin hidroliză

$$2(SO_2NH)_3 + 3H_2O + 3NH_3 = 4H_2N-SO_2-NH_2 + H_2N-SO_3H + H_2SO_4$$

Au fost obținute săruri de potasiu, argint, taliu, hexaaminocobaltice și derivați organici ai trisulfuriltriimidei.

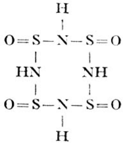
Tetrasulfuriltetraimida $(SO_2NH)_4$. R. A p p e l și W. H u b e r (1954) au obținut-o printre produșii de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac:

$$SO_3 + NH_3 = (SO_2NH_2)^+ + HO^- \longrightarrow (SO_2NH)^{2+} + H^+ \longrightarrow (SO_2NH)_4$$

Tetrationiltetraimida $(SONH)_4$. A fost obţinută de P. W. Schenk (1942) în reacţia:

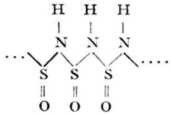
$$SOCl_2 + NH_3 = SONH + 2HCl$$

Tetramerul a fost obţinut de M. Becke-Goehring şi E. Fluck

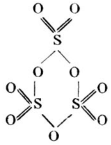


(1957) sub forma unei combinaţii solide roşii a cărei structură a fost stabilită pe baza spectrului în infraroşu şi prin determinarea masei moleculare. Reacţia de mai sus este mult mai complicată.

Se poate polimeriza şi liniar:

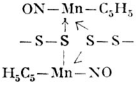


Combinaţii ciclice ale sulfului cu oxigenul. H. Gerding şi N. F. Moermann (1937) au ajuns la concluzia că forma „gheaţă" a trioxidului de sulf este compusă din molecule ciclice hexagonale S_3O_9.

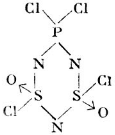


Un studiu röntgenografic a arătat că această formă constă dintr-un ciclu neplan de simetrie $\mathbf{C_{2v}}$ în care fiecare atom de sulf se leagă tetraedric de patru atomi de oxigen.

Se mai cunosc şi alte combinaţii ciclice, ca de exemplu, disulfura de ciclopentadienil-nitrozil a manganului şi reniului:



Se cunosc de asemenea heterocicluri cu mai mult de două feluri de atomi. Astfel se cunoaşte $S_2PN_3O_2Cl_4$ care se obţine prin descompunerea termică a Cl_4PNSO_2. Ciclul nu este complet plan. Poate fi considerat că provine de la dioxitetraclorura de tritiazil prin înlocuirea unui atom de sulf în ciclu cu un atom de fosfor :



SELENUL

Simbol: Se; $Z=34$; Masă atomică: 78,96.

Selenul a fost descoperit de J. J. Berzelius în anul 1817, în acidul sulfuric fabricat la Gripsholm (Suedia) care utiliza dioxid de sulf obţinut din piritele de la Fahlun. Selenul se depunea în nămolul galben-brun de pe fundul camerelor de plumb. Numele său derivă de la cuvîntul grecesc *selene* = luna, din cauza analogiei cu telurul (pămîntul) descoperit de M. H. Klaproth în anul 1798.

Stare naturală. Selenul se găseşte în roci şi în unii meteoriţi. Dintre meteoriţi se citează troilitul. Însoţeşte sulful vulcanic şi sedimentar, se găseşte în sulfuri, calcaruri, argile.

Sulful din Insulele Liparice (Vulcano) conţine 0,22—0,28% Se, cel din Hawai (Kilanea) conţine 0,14% Se, cel din Japonia 0,06% Se şi cel din Noua Zeelandă 0,398%Se.

S-a determinat cantitatea de selen în roci, sol, iarbă (T. Walsh şi G. A. Fleming — 1953—1954). Plantele *Prosopisfarcta* şi *Cynodon dactylon* absorb mari cantităţi de selen şi sînt indicatori ai acestui element în sol. Există regiuni în U.R.S.S., Dakota, Wyoming şi Kansas, unde iarba conţine astfel de cantităţi încît devine otrăvitoare pentru animale. Culoarea galben-roşcată a frunzelor unor plante din Boemia se datoreşte selenului elementar.

Se găseşte în natură şi ca selen nativ. Sub această formă a fost descoperit în Arizona, Utah, Colorado, Boemia (Libusina). În sulful vulcanic, sedimentat şi cel din sulfaţi, cantitatea de sulf în raport cu selenul este de zeci pînă la sute de mii de ori mai mare.

Numărul selenurilor este mai mare decît al telururilor, din cauza înrudirii sale cu sulful. Cele mai importante selenuri sînt : naumannita Ag_2Se, eucairita $(Ag, Cu)_2Se$, crookesita $(Ag, Cu, Tl)_2Se$, aguilarita $Ag_2(S, Se)$, berzelianita Cu_2Se, klokmannita $CuSe$, umangita Cu_3Se_2,

zorgita $CuSe + PbSe$, tiemmannita $HgSe$, jeromita $As(Se, S)_2$. Există o serie de sulfoselenuri de bismut și plumb: guanajuatita Bi_2Se_3; $Bi_2(S, Se)_3$, joseita $Bi_3Te(S, Se)$, platynita $Bi_2Se_3 \cdot PbS$ etc. Se cunoaște selenolitul SeO_2, chalcomenita $PbSeO_3$ etc.

Cantități mici de selen se găsesc în apa mărilor, în apele minerale de la Karlsbad, la Roche-Passy (Franța) precum și în unele ape din regiunile nord-americane, al căror sol conține selen.

Selenul se găsește în U.S.A., U.R.S.S., în piritele din Ural, R. F. a Germaniei, Cehoslovacia, Islanda, Honduras, Japonia, Australia etc.

Obținere. Selenul se poate obține din acidul sulfuric, din nămolul camerelor de plumb, din funinginea și depozitele camerelor de desprăfuire ale cuptoarelor de pirite și sulf, din nămolurile anodice de la rafinarea electrolitică a cuprului, din nămolul rezultat de la procesul de cianurare al minereurilor de aur și argint sau prin tratarea unor minerale

Principiile pe care se bazează extragerea selenului sînt următoarele: se oxidează selenul la acid selenos sau seleniți solubili care se reduc cu dioxid de sulf, cu un sulfit alcalin, cu cărbune de lemn sau cu triclorură de fosfor. Selenul se poate transforma în selenit de amoniu care se reduce la azot, selen și apă. După ce se transformă în selenură alcalină, aceasta este descompusă de aer în selen și bază.

Piritele selenifere furnizează dioxid de selen care impurifică acidul sulfuric din turnul Glover și din camerele de plumb.

Acidul sulfuric conține selen sub formă de acid selenos sau selenic. După diluarea acidului sulfuric, acidul selenos sau selenic se reduce la selen metalic roșu cu un curent de dioxid de sulf.

Acidul sulfuric obținut din turnul Glover este roșu cînd acidul sulfuric de spălare a gazelor nu conține oxizi de azot, deoarece dioxidul de sulf reduce dioxidul de selen la selen metalic. După depunere se separă prin decantare.

Anhidrida selenoasă nedizolvată (în turnul Glover sau camere) în acid sulfuric nu se oxidează la trioxid ci este redusă de dioxidul de sulf la selen și se depune sub formă de nămol. Acest nămol poate fi tratat cu un oxidant ca apa regală, amestec sulfonitric, clorat de potasiu sau un amestec de azotat și carbonat de potasiu. Acidul selenos sau acidul selenic care se obține, poate fi redus cu dioxid de sulf. Se poate trata nămolul respectiv cu o soluție de cianură de potasiu care transformă selenul în selenocianură de potasiu. Aceasta poate fi descompusă de acidul clorhidric.

$$Se + KCN = KSeCN; \qquad KSeCN + HCl = KCl + HCN + Se$$

Pe cale uscată, nămolul camerelor de plumb se poate trata cu clor, cînd selenul se transformă în cloruri. Cu aer și dioxid de mangan selenul se transformă în dioxid de selen. Acești compuși volatili sînt hidrolizabili și formează cu apa acid selenos.

Pulberile ușoare din camerele de praf ale cuptoarelor de ars pirite sau sulf se tratează cu acid clorhidric, apă și după uscare sînt topite cu carbonat alcalin. Selenura care se formează este descompusă de aer la selen elementar. Pulberile se mai pot trata după îndepărtarea plumbului cu sulfură de disodiu, cînd se formează selenură de disodiu, care se poate descompune cu aer sau acid clorhidric.

Pulberile respective pot fi tratate cu un amestec de carbonat și peroxid de disodiu. Selenatul de sodiu format, dizolvat în apă, acidulat cu acid clorhidric este redus de sulfitul de sodiu. Deoarece dioxidul de sulf nu acționează asupra acidului selenic decît lent, acesta se reduce în prealabil cu acidul clorhidric sau sulfat feros la acid selenos :

$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

$$H_2SeO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2SeO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

Din minerale, selenul se extrage prin oxidarea acestora cu apă regală. După îndepărtarea acizilor prin evaporare la sec se reia cu apă, cînd precipită diclorura de plumb, apoi cu un curent de dioxid de sulf precipită selenul. Prin prăjire oxidantă sau topire cu carbonat și azotat, mineralele se transformă în seleniți și selenați alcalini. După dizolvare în apă, filtrare, evaporare și uscare, produsul se topește cu cărbune de lemn. Seleniții și selenații alcalini sînt reduși la selenură de disodiu. Aceasta se extrage cu apă și din soluție se separă selenul cenușiu-negru după barbotarea unui curent de aer.

Acest selen brut se topește cu hidroxid de sodiu. După dizolvarea topiturii și filtrare se precipită selenul cu un curent de aer. În acest proces au loc reacțiile :

$$3Se + 6NaOH = 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$$

$$Na_2SeO_3 + 3C = Na_2Se + 3CO$$

$$Na_2Se + H_2O + 1/2O_2 = Se + 2NaOH$$

Extragerea din nămolul de la rafinarea cuprului este folosită în industrie. Celelalte metode au pierdut din importanță, datorită faptului că metoda camerelor de plumb aproape nu se mai utilizează. Un procedeu complicat se utilizează de Cooper Cliff Canada pentru a extrage selenul din concentratele de la flotația cuprului. Nămolul anodic de la rafinarea electrolitică a cuprului este topit cu carbonat de sodiu și silice. Prin topitură se barbotează un curent de aer care volatilizează anhidrida selenoasă și teluroasă. Șarja cuptorului este tratată cu carbonat de sodiu cînd se formează o zgură de selen și telur care au mai rămas nevolatilizate. Din zgura dizolvată în apă, filtrată și acidulată cu acid sulfuric la *p*H 6,2, precipită acidul teluros. Din filtratul acidulat se precipită selenul cu dioxid de sulf. Se poate trata acest nămol cu hidroxid de sodiu și vapori de apă

(după o prăjire oxidantă la 350—380°C) la o temperatură sub punctul de topire. În reziduu rămîne argint, cupru, nichel etc. Se spală nămolul bazic cu apă și se neutralizează soluția cu acid sulfuric. Precipită telurul. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric și se trece un curent de dioxid de sulf, cînd precipită selenul.

Dacă nămolul nu conține telur se evaporă la sec după tratare cu hidroxid de sodiu și selenitul și selenatul se reduc cu cocs la selenură, din care selenul se pune în libertate cu un curent de aer.

Nămolul respectiv mai poate fi tratat cu acid sulfuric concentrat. Dioxidul de selen volatil se prinde într-o cameră Cottrell unde este redus de dioxidul de sulf rezultat prin descompunerea termică a acidului sulfuric.

Se poate oxida nămolul direct cu aer la 727°C și apoi se încălzește la 827—1027°C pentru a volatiliza dioxidul de selen. Acesta se absoarbe în apă și se precipită cu dioxid de sulf (S. Nielsen și R. J. Henitage — 1959).

Purificarea selenului. Selenul industrial conține sulf, telur și diverse metale. Are puritatea de circa 99,5%. Cînd selenul brut conține peste 40% impurități, purificarea se poate face prin distilare în vase de fontă grafitică sau fontă cu siliciu 5—6%. Selenul lichid la o temperatură de 250—350°C se toarnă în forme.

Alte procedee utilizează următoarele patru stadii : distilarea selenului la presiunea atmosferică, oxidarea la dioxid de selen, purificarea dioxidului de selen prin sublimare și separarea selenului cu amoniac gazos :

$$3SeO_2 + 4NH_3 = 3Se + 2N_2 + 6H_2O$$

Prin tratarea selenului impur cu acid sulfuric concentrat selenul este oxidat la dioxid de selen care distilă la încălzire și este redus de dioxidul de sulf.

Prin tratarea selenului impur cu acid azotic diluat, acesta este oxidat la acid selenos care sublimă.

Separarea de telur se poate face prin precipitare fracționată. Adiția amoniacului la o soluție clorhidrică de selen impur urmată de acidulare cu un mic exces de acid acetic determină precipitarea anhidridei telu roase.

Prin acțiunea unei soluții de acid clorhidric în acid sulfuric asupra selenului impur și distilare se formează clorura de selen care distilă la 300—330°C. Acidul iodhidric precipită selenul într-o soluție clorhidrică de acid selenos. Clorhidratul de hidroxilamină precipită numai selenul în mediu acid. Numai selenul este solubil în clorură de sulf.

Obținerea unui selen cu mai puține impurități decît o parte pe milion constă în obținerea hidrogenului selenat din selen topit (650°C) și hidrogen și apoi descompunerea acestuia într-un tub de silice la 1000°C. Hidrogenul selenat nedescompus este condensat într-o trapă cu aer lichid și recirculat.

Proprietăți fizice. Se cunosc șase izotopi naturali ai selenului, cu mase foarte apropiate de 74 (0,87%), 76 (9,02%), 77 (7,58%), 78 (23,52%), 80 (49,82%) și 82 (9,19%) (J. M. Hollander, I. Perl-

mann și G. T. Seaborg—1953). Se cunosc izotopii artificiali cu numerele de masă: 70, 72, 73, 75, 77, 79, 81, 83, 84. Configurația electronică a selenului în stare fundamentală este $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, $3d^{10}$, $4p_x^2$, $4p_y$, $4p_z$. Termenul fundamental este $^3P_2$. Cei doi electroni impari de pe stratul de valență pot forma două legături covalente. Raza selenului în combinații covalente este 1,17 Å. Raza selenului în combinații tetraedrice este 1,12 Å și în combinații octaedrice 1,40 Å. Selenul poate forma în unele combinații patru sau șase legături covalente. Afinitatea sa electronică pentru un electron este 40 kcal/atom-g, iar pentru doi electroni 97 kcal/mol. Potențialul de ionizare este 9,73 eV=224,3 kcal/mol. Electronegativitatea selenului este 2,4. În tabelul 74 sînt date alte proprietăți fizice.

Tabelul 74. **Proprietățile fizice ale selenului**

Proprietățile	Valoarea
Densitatea (cenușiu 20 °C), g/cm³	4,81
Punctul de topire, °C	217,4
Punctul de fierbere, °C	684,8
Căldura de topire, cal/g	16,4
Căldura de sublimare, cal/g	219,4
Căldura specifică la 20 °C, cal/g·grd	0,077
Rezistența electrică (fără iluminare) sticlos la 18 °C, Ω	$8 \cdot 10^{-6}$
Susceptibilitatea diamagnetică	$0,32 \cdot 10^{-6}$
Constanta dielectrică	6,6
Efectul fotoelectric, eV	4,87
Duritatea Mohs	2,0

Selenul există sub formele: Se_8, Se_6, Se_4, Se_2, Se și Se_n (lanțuri). Moleculele Se_8 se întîlnesc în rețeaua cristalină a selenului roșu. Ele formează un ciclu neplan cu distanța Se—Se= 2,34 Å, iar unghiul Se—Se—Se= = 105°. Vaporii de selen sînt formați din Se_6 și Se_2 în echilibru. La 2000°C moleculele Se_2 se disociază în atomi. În spectrul vaporilor excitați prin descărcări fără electrozi există Se_4. În selenul hexagonal există lanțuri de selen helicoidale cu distanța Se—Se din lanț 2,36 Å și dintre lanțuri 3,45 Å.

Molecula Se_2 este probabil paramagnetică. Starea fundamentală a moleculei Se_2 este $^3\Sigma_g$. Pentru a explica proprietățile paramagnetice ale moleculei Se_2 aceasta s-a formulat cu două legături de trei electroni : :Se $\div\div$ Se : Energia de disociere a acestei molecule este aproape cea care corespunde formulei clasice Se=Se. Formula moleculei de selen în teoria orbitalilor moleculari este Se_2 [KKLLMM $(z\sigma)^2$ $(y\sigma)^2$ $(x\sigma)^2$ $(\omega\pi)^4$ $(v\pi)^2$]. Cei patru electroni ocupă orbitalii $(x\sigma)^2$ și $(\omega\pi)^2$ lianți și formează

legătura dublă Se=Se. Nivelul $v\pi$ antiliant degenerat cu cîte un electron în fiecare nivel neîmperecheat determină paramagnetismul.

Se disting următoarele forme alotrope ale selenului: selen sticlos sau negru, selen roșu sau amorf, selen roșu monoclinic α și β, selen gri sau metalic, conductor sau fotoconductor și selen coloidal (fig. 161).

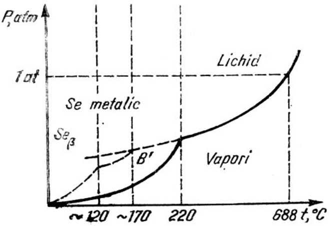


Fig. 161

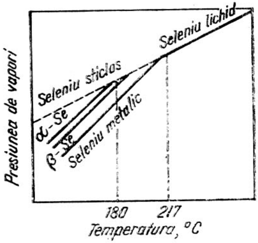


Fig. 162

Selenul sticlos are densitatea 4,3, cel amorf 4,3, cel monoclinic 4,45 și cel gri 4,8. În disulfură de carbon este solubil numai cel cristalizat monoclinic. Curbele presiunii de vapori sînt date în fig. 162.

Selenul sticlos sau negru se obține răcind brusc selenul topit. Prin răcirea lichidului se obține o stare de supratopire la circa 40°C, după care selenul devine dur și casant. Evaporarea lentă a selenului sub 65°C furnizează selen sticlos. Prin studii röntgenografice (G. Briegleb—1929) și difracție de electroni (Richter—1943) s-a tras concluzia că selenul sticlos este amorf. După H. Krebs, F. Schultze și G. Gebhardt (1955) structura ar conține cicluri de atomi, iar după H. Richter și F. Herre (1957) există cicluri hexaatomice aranjate în lanțuri care formează pături paralele. L. Ebert (1948) îl consideră un polimer.

Selenul sticlos este o formă instabilă la toate temperaturile. Prezintă fenomenul de cristalizare. El se transformă în selen metalic. Selenura de argint catalizează transformarea selenului sticlos în selen gri (temperatura de transformare circa 100°C). Sub temperatura de −80°C se transformă reversibil în selen roșu. Nu conduce curentul electric.

Selenul roșu amorf se formează reducînd soluțiile de acid selenos cu hidrogen, zinc, acid fosforos, clorură de staniu (II) sau de crom (II). Se mai obține prin reducerea unei soluții clorhidrice de acid selenos cu dioxid de sulf (H. Uelsmann—1860 și R. Schneider—1866). Se obține și cînd se condensează vapori de selen pe un perete rece.

Selenul roșu pare strict amorf. Alți autori au arătat mai recent că subsistă o anumită organizare a atomilor chiar în această stare. Prin

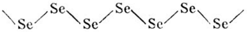
difracție de raze X s-a arătat că lanțurile helicoidale ale selenului gri se găsesc deformate și aranjate întîmplător de-a lungul axei lanțului (R i c h t e r K u l c k e, S p e c h t—1952). Selenul amorf se transformă termic în selen metalic. Transformarea se sfîrșește la 100°C.

Selenul roșu cristalizat în sistemul monoclinic se formează la evaporarea unei soluții de selen în disulfură de carbon sau benzen. Există două forme α și β, ambele monoclinice cu parametrii celulei diferiți, cu unghiuri și raportul axelor diferit. Structura cristalină ar consta din cicluri Se_8 neplane (R. D. B u r b a n k —1951—1952) (fig. 163). Prin evaporare sub 72°C se formează forma α și peste această temperatură se formează forma β (nemetalică). Densitatea celor două forme este 4,47. Ele sînt probabil enantiotrope, însă ambele metastabile și se transformă prin încălzire ireversibil în selen metalic. Prin încălzire rapidă se poate observa un punct de topire la 170°C. Este puțin solubil în disulfură de carbon.

Selenul gri sau metalic se formează încălzind celelalte forme la 100°C. Este forma cea mai stabilă. Se obține prin disocierea hidrogenului seleniat și a selenurilor, prin condensarea vaporilor, prin cristalizarea elementului topit. Se poate obține și la o temperatură sub 200—220°C prin încălzire în prezența unor substanțe organice ca anilină, chinolină, piridină, piperidină etc. Este forma practic insolubilă în disulfură de carbon. Selenul cenușiu cristalizează în sistemul hexagonal. Rețeaua cristalină este compusă din lanțuri de atomi aranjate paralel.



Fig. 163



Sistemul cristalin, mult controversat, după M. S t r a u m a n i s (1940) este hexagonal (fig. 164). Selenul gri ar exista în două forme A și B.

În concluzie, toate formele de selen se transformă în selen gri prin încălzire la circa 200°C. Selenul metalic există în natură. Punctul său de topire, bine definit este 220°C și punctul de fierbere 684,8 ± 0,1°C.

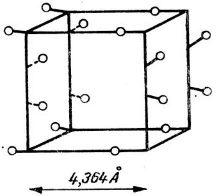


Fig. 164

Selenul coloidal se obține condensînd vaporii de selen în apă sau condensînd vapori micști de selen și apă sau turnînd în apă, alcool, glicerină o soluție de selen în hidrat de hidrazină. Adaosul apei la o soluție de selen în disulfură de carbon în prezența unui protector conduce la selen coloidal. Pulverizarea electrolitică a unor catozi seleniferi în apă formează hidrosoli. Reducerea acidului selenos cu zaharoză, fructoză, glucoză, triclorură de titan, dioxid de sulf, sulfit de sodiu, tiosulfat de

sodiu, acid hipofosforos sau hidroliza monobromurii sau tetrabromurii de selen sau acţiunea acidului sulfuric asupra selenosulfatului de sodiu, sînt alte metode de preparare a solilor de selen :

$$Na_2SeSO_3 + H_2SO_4 = Se + SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Solii încărcaţi negativ se obţin prin condensarea electrică a vaporilor de selen, prin reducerea acidului selenos cu hidroxid de hidrazoniu, dioxid de sulf, ditionit de sodiu, glucoză, acid ascorbic în absenţa substanţelor protectoare sau prin reducerea acidului selenos cu hidroxid de hidrazină în prezenţă de protalbinat sau bisalbinat de sodiu, de gelatină, gumă arabică sau cu o soluţie de acid ascorbic în prezenţa gumei arabice.

Hidrosolii încărcaţi pozitiv se obţin dintr-o soluţie de sulfit de sodiu, fiartă cu selen amorf şi trataţi cu acid clorhidric :-

$$Na_2SeSO_3 + 2HCl = 2NaCl + Se + H_2O + SO_2$$

Culoarea solilor de selen depinde de dimensiunile particulelor. Cînd dimensiunea particulelor este sub $8{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm soluţia este colorată în albastru şi apoi trece prin verde, galben, oranj, la roşu cînd dimensiunile sînt peste 15.10^{-6} cm. Sub acţiunea luminii, solii de selen se transformă în selen nemetalic (teoria G. Mie). Sarcina solilor depinde de metoda de preparare. Solii sînt pozitivi la fotoforeză cînd au raza mai mare de 0,17 μ şi negativi cînd au raza mai mică de 0,1μ. S-a studiat magnetoforeza şi cataforeza.

Selenul lichid este roşu-brun. La punctul de fierbere se formează molecule care condensate sînt formate din opt atomi. În prezent se consideră structura selenului lichid formată din lanţuri lungi de atomi de selen învîrtite unele în jurul altora sau amestecate unele cu altele. Scăderea viscozităţii se poate explica prin micşorarea lungimii lanţului. Peste punctul de topire (220°C) lanţurile persistă, dar sînt aranjate mai dezordonat. Există însă regiuni, micele, unde lanţurile elicoidale sînt dispuse paralel. Punctul de fierbere este 684,9° (L. S. Brooks—1952). Molecula devine diatomică peste 900°C. Selenul lichid este fotoconductibil.

Vaporii de selen sînt galbeni. Densitatea vaporilor de selen scade continuu, ceea ce reflectă o disociere progresivă a moleculelor sale. Căldura specifică depinde sensibil de forma alotropă şi desigur creşte cu temperatura. Moleculele Se_8 şi Se_6 se disociază cu creşterea temperaturii. Gradul de disociere al moleculelor Se_2 în atomi de selen are valorile 0,0037 (727°C), 0,82 (1227°C), 12,9 (1727°C) şi 57,5 (2227°C).

Selenul are o masă moleculară în diferiţi dizolvanţi foarte variabilă după cum rezultă din determinări crioscopice şi ebulioscopice. Reacţiile chimice între dizolvant şi dizolvat, formarea unor cristale mixte, falsifică rezultatele (în iod masa moleculară este Se_2, în fosfor Se_4, în antrachinonă $Se_{8.1}$ etc.)

Selenul colorează flacăra în albastru sau roşcat. Termenii spectrali ai selenului neutru şi apoi succesiv ionizat sînt : $^3P_2$, $^4S_{3/2}$, $^3P_0$, $^2P_{1/2}$, $^1S_0$, $^2S_{1/2}$, $^1S_0$. Indicele de refracţie depinde de forma alotropă a selenului. S-au realizat filtre de selen pentru infraroşu dată fiind absorbţia sa. Selenul se electrizează pozitiv prin frecare. Constanta dielectrică depinde de forma alotropă. Selenul monoclinic are constanta dielectrică 7,39 la 21,7°C

Selenul metalic posedă două proprietăţi caracteristice care au aceeaşi origină : putere electrică (emisie de electroni sub influenţa luminii) şi fotoconductibilitate (creşterea enormă a conductibilităţii electrice prin expunerea la lumină). Acest ultim efect se datoreşte punerii în libertate a electronilor care rămîn în păturile superficiale ale elementului şi îi conferă conductibilitate de metal.

Conductibilitatea depinde de starea fizică a eşantionului, de temperatură, de presiune, de cîmpul electric aplicat, de natura electrozilor şi este foarte sensibilă la lumină (fotoconductibilitate). Impurităţile, natura atmosferei de gaz care înconjoară eşantionul, umiditatea influenţează conductibilitatea. Cu cît masa moleculară a gazului care înconjoară eşantionul este mai mare (cu excepţia hidrogenului), cu atît conductibilitatea este mai mică. Antimoniul scade şi mercurul creşte conductibilitatea. Selenul este considerat ca un semiconductor de tip *p*. El se comportă ca seminconductor ideal între 200 şi 500°C (H. W. Henkels — 1950). Legea lui Ohm se aplică pentru cîmpuri inferioare la 20 V/cm.

Conductibilitatea selenului a fost explicată în cadrul teoriei lui A. von Hippel (J. H. de Boer — 1948) prin deplasarea golurilor pozitive (U. P. Zhuze şi S. M. Ryvkin—1949) şi prin modelul benzilor electronice (R. Gaşpar — 1958). E. Billig (1952) a explicat coductibilitatea slabă a selenului gri prin existenţa unei bariere de potenţial între lanţurile de atomi. După R. Gaşpar (1957—1958) selenul semiconductor are o structură în lanţuri. Distanţele între atomii din lanţ sînt mai mici decît între lanţuri. Reţeaua este suficient de dilatată ca să se admită că atomii nu sînt afectaţi unii de alţii. Sub influenţa cîmpului cristalin, orbitalii *p* şi *d* ale atomului din lanţ, degeneraţi, se separă rezultînd benzi ale atomilor din lanţ. Stările *ns* nu contribuie la energia de legătură. Distanţa dintre benzile *np* şi cele *nd* este funcţie de distanţa dintre atomi şi se pot chiar suprapune la distanţă mică, adică banda interzisă devine din ce în ce mai mică.

Wiloughby Smith (1873) a observat primul că rezistivitatea selenului scade de circa 10 000 de ori sub acţiunea luminii. Pe această acţiune se bazează construcţia celulelor fotoelectrice. O celulă fotoelectrică este formată dintr-o pătură subţire din acest element depusă pe o placă translucidă de aur sau alt metal. Celula fotoelectrică utilizată în aparatele fotografice este legată cu un galvanometru. Astăzi selenul se înlocuieşte cu oxid de cupru (I). Fotosensibilitatea selenului îl face utilizabil în xerografie.

V o n   S i e m e n s (1875) consideră conductibilitatea selenului proporțională cu rădăcina pătrată a intensității luminoase, relația nefiind generală. Poziția maximului de sensibilitate depinde de temperatură, de tratamentele anterioare, de impurități. Celulele își pierd sensibilitatea la rece și se pot resensibiliza prin iradiere cu lumină de lungime de undă din domeniul infraroșu. Celulele posedă o inerție care variază cu lungimea de undă, cu impuritățile. O celulă expusă mult timp la lumină pierde din sensibilitatea sa, pentru radiația excitatoare, însă nu pentru altă radiație.

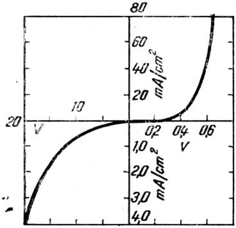


Fig. 165

Selenul posedă o putere termoelectrică importantă și contrariu conductibilității, aceasta este izotropă (H e n i s c h — 1951). Anumite eșantioane de selen nu prezintă aceeași rezistență cînd se schimbă sensul curentului la care este supus eșantionul. Rezistența este mai mică în sensul metal-seleniu decît în sens opus. Pe această proprietate se bazează utilizarea selenului la construcția redresoarelor. Efectul de redresare depinde de rezistența eșantionului, temperatură, iluminare (fig. 165).

Conductibilitatea termică variază mult cu impuritățile. Crescînd de exemplu concentrația de brom, coeficientul de conductibilitate termică scade la minimum, în intervalul 20—70°C și apoi crește (A. A. B a s h s h a l i e v și G. B. A b d u l l a e v — 1957—1958).

Potențialul de electrod al selenului dizolvat într-o soluție de selenură de sodiu 0,3% este de —0,05V. Forța electromotoare a pilei :

$$(-)\ \text{Se roșu} \mid Na_2S \mid KCl\ N \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg(+)$$

este $E = 0{,}61 \pm 0{,}1$ V. În toate formele sale alotrope, selenul este diamagnetic cu excepția poate a formei coloidale care după S. S. D h a r m a t t i (1934) ar fi paramagnetic. Momentul magnetic al atomului de selen în starea fundamentală $^3P_2$ este $3{,}68\mu_B$ (unde μ_B = magneton Bohr),

Proprietăți chimice. Selenul prezintă aceleași grade de oxidare ca și sulful, adică —2, 0, +2, +4 și +6. Compușii sulfului și ai selenului prezintă o puternică analogie. În stare solidă sînt adesea izotipici și uneori chiar parțial miscibili.

Selenul se combină cu hidrogenul molecular la cald formînd hidrogenul seleniat. Cu hidrogenul atomic el se combină cu o viteză proporțională cu concentrația atomilor de hidrogen, viteza fiind o zecime din numărul șocurilor efective între atomii de hidrogen și suprafața selenului (G. I a. B a g d a s a r y a n t s — 1948).

Reacționează cu fluorul la temperaturi joase formînd hexafluorura de selen iar la o temperatură mai înaltă tetrafluorura de selen. Cu clorul formează în primul moment clorură de selen Se_2Cl_2 și în exces tetraclorură de selen.

Selenul puternic încălzit se aprinde formînd dioxid de selen. Ozonul umed oxidează selenul la acid selenic. Cu sulful și telurul formează cristale mixte. Cu borul formează selenură de bor (III) Se_3B_2. S-au obținut direct din elemente prin topire următoarele selenuri de fosfor: P_4Se, P_2Se, P_2Se_3, P_2Se_5 și P_4Se_3, iar cu arsenul următoarele combinații: As_4Se_2, As_2Se_3, As_2Se_5. Cu antimoniul se formează prin topire în mod sigur Sb_2Se_3.

Selenul reacționează cu hidroxizii alcalini conform reacției:

$$3Se + 6NaOH = 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$$

Selenul se oxidează cu acid sulfuric după reacția:

$$Se + H_2SO_4 \rightleftarrows SeSO_3 + H_2O$$

Această combinație separă selen la diluare cu apă. Cu sulfitul de sodiu la fierbere are loc reacția:

$$Se + Na_2SO_3 = Na_2SeSO_3$$

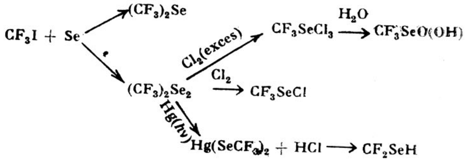
Cianura de potasiu sau sulfura de sodiu reacționează cu selenul conform reacției:

$$KCN + Se = KSeCN$$

La temperatură înaltă, selenul se combină cu majoritatea metalelor. Examenul curbei de solidificare a selenului și sodiului topite la 300°C relevă următoarele selenuri: Na_2Se, Na_2Se_2, Na_2Se_3, Na_2Se_6. Potasiul reacționează cu selenul în amoniac lichid sau la cald. S-au observat combinațiile: K_2Se, K_2Se_2, K_2Se_4, K_2Se_5. În aceleași condiții s-au obținut: Rb_2Se_3, Rb_2Se_4 și Cs_2Se_3. În cazul cuprului s-au pus în evidență selenurile: Cu_2Se, CuSe, Cu_3Se_2. Direct din elemente prin încălzire la 620°C s-a obținut Ag_2Se. Cu o serie de elemente se obțin selenuri numai în rapoarturi stoechiometrice: Au_2Se, Au_2Se_3, SrSe, BaSe, BeSe, MgSe, ZnSe, CdSe, HgSe. În sistemul Se—Al s-au descris: Al_2Se_3, Al_3Se_4, Al_2Se. Prin topire s-au obținut selenurile indiului: In_2Se_3, InSe, In_2Se. Diagrama analizei termice a sistemului Se—Zr pune în evidență: Zr_4Se_3, $ZrSe_2$, Zr_3Se_4 și Zr_3Se_2. S-au obținut și alte selenuri.

Datorită acțiunii sale asupra hidrogenului, selenul este un agent de dehidrogenare folosit mai ales în chimia organică. Descompune hidrogenul arseniat, antimoniat și acidul iodhidric. Atacă halogenurile și oxihalogenurile nemetalice, producînd halogenuri de selen (ClF_3, ICl, SF_2, SCl_2, $AsCl_3$, CCl_4, CBr_4, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, SO_2F_2, $VOCl_3$).

Cu iodotrifluorocarbonul reacţionează după schema :



Cu pentafluorura de antimoniu se formează $Se(SbF_5)_2$. Selenul deplasează sulful din sulfura de cupru (I), de argint şi de plumb, iar în amoniac lichid telurul din telururile K_2Te, K_2Te_4 :

$$K_2Te_4 + 5Se \rightleftarrows 4Te + K_2Se_5$$

Selenul are acţiune reducătoare într-o serie de reacţii. Astfel el descompune apa. Apa oxigenată îl oxidează la acid selenic. Selenul reduce acidul teluric, persulfaţii, sărurile de cupru (II) la fierbere. În prezenţa apei reduce cloraţii şi bromaţii. Selenul este solubil în acid clorhidric cu o culoare galbenă, în acidul clorosulfonic cu o culoare verde. Depus pe hidroxidul de staniu (IV), selenul îi conferă o coloraţie purpurie analogă purpurei Cassius.

Se cunoaşte un mare număr de substanţe organice care conţin selen (T. W. Campbell şi G. M. Copinger — 1952). În aceste combinaţii selenul are rolul oxigenului sau sulfului. Se cunosc selenoli RSeH, selenoeteri RSeR′, diselenuri R—Se—Se—R, selenoaldehide (CH_2Se, CH_3CHSe etc.), acizi selenaţi C_6H_5COSeH, heterocicluri cu selen, săruri de selenoniu $RSeX_3$. $RSeX_2$, R_3SeX, $RX_2Se—SeX_2R$ (X = F, Cl, Br, I, OH, NO_3).

Selenul a fost folosit drept catalizator în reacţiile de hidrogenare, oxidare (a dioxidului de sulf, a propenului), reducere, de descompunere (a apei oxigenate). Selenul accelerează atacul aluminiului de către acidul clorhidric, descompunerea soluţiilor de sulfit acid. Constituie o otravă a catalizatorilor pe bază de nichel sau platină.

Proprietăţi fiziologice. Selenul comercial şi selenurile de cupru şi plumb nu sînt periculoase, însă hidrogenul seleniat, selenurile reactive, seleniţii şi seleniaţii solubili, derivaţii organici trebuie manipulaţi cu grijă. Caracteristic fenomenelor de intoxicaţie cu selen este mirosul de ridiche stricată al respiraţiei şi transpiraţiei. Hidrogenul seleniat atacă extem de grav mucoasele nasului şi ochilor („strănut de selen”).

Plantele de tip *Stanleya* consumate de animale fac carnea neconsumabilă. Unele insecticide pe bază de selen provoacă grîului cloroză. Urme de selen stimulează creşterea. S-a observat că muncitorii uzinelor de rafinare a cuprului contractează anemie, tulburări intestinale, dermatite.

Respirarea fumurilor selenifere provoacă pneumonie. Concentrația maximă admisibilă de selen în aer este 0,1 mg/m³. Selenul se localizează în diferite organe.

Acidul selenos, selenic și sărurile lor distrug bacilii difterici. Elementul acționează asupra bacilului tific și inhibă fermenții. Selenul are proprietăți farmacodinamice. Scade anemia colesterică în malarii, tuberculoză, sifilis. Selenul a fost încercat și în diferite forme de cancer. Selenul dăunează dezvoltării și germinării plantelor în ordinea : acid selenic, selenit, seleniat, selenocianat, selenocianură. Pentru protecție se recomandă ventilație și echipament de protecție (mănuși, măști etc.).

Recunoaștere și determinare. Colorația verde a selenului în acid sulfuric este caracteristică și permite dozarea sa colorimetrică. O soluție azotică de azotat de mercur (I) precipită seleniat de mercur (I). Ionul selenos este redus de sulfocianuri cantitativ la selen roșu-oranj. Difenilhidrazina asimetrică dă o colorație roșie cu anhidrida selenoasă. S-au utilizat hîrtii indicatoare impregnate cu acidul iodhiric etc. Selenul este redus din acid selenos de clorhidratul de hidroxilamină și sulfatul de hidrazină în prezența telurului. Selenul și telurul precipită selectiv dintr-un mediu de acid clorhidric cu dioxid de sulf în această ordine.

Dozarea selenului se bazează pe reducerea acidului selenos. Aceasta se realizează cu hidrazină sau sărurile sale, acid sulfuros sau sulfiți, sulfat de crom (II), tiosulfat, iodură de potasiu, clorură de titan (III), tiouree, acid ascorbic etc :

$$SeO_3^{2-} + 4S_2O_3^{2-} + 6H^+ = SeS_4O_6^{2-} + S_4O_6^{2-} + 3H_2O$$

$$H_2SeO_3 + N_2H_4 = Se + N_2 + 3H_2O$$

$$SeO_2 + 4KI + 4HCl = Se + 2I_2 + 4KCl + 2H_2O$$

$$SeO_2 + 4HCl + 4TiCl_3 = Se + 4TiCl_4 + 2H_2O$$

Selenul poate fi oxidat de la acid selenos la acid selenic cu permanganat de potasiu, la cald, în mediu alcalin :

$$3H_2SeO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3H_2SeO_4$$

Selenul acționează asupra cianurii de potasiu formînd selenocianura de potasiu. Prin acțiunea bromului asupra selenocianurii se formează cianogen, dozabil iodometric. Selenul poate fi transformat în bromuri volatile de către o soluție bromhidrică de brom. Bromurile volatile se distilă și sînt reduse la selen cu dioxid de sulf sau clorhidrat de hidrazină. Se poate doza complexonometric cu trilon B în prezență de murexid.

Întrebuințări. S-au construit celule fotoelectrice cu selen utilizate pentru acționarea barierelor de cale ferată, dispozitive de alarmă pentru prezența hidrogenului arseniat toxic la electroliza zincului, pornirea unor scări rulante. Fotoelementele cu selen se folosesc în calorimetrie,

ca luxmetre, la aprinderea și stingerea geamandurilor luminoase. Ele servesc ca măsurătoare de lustru. Celula fotoelectrică cu selen (catod cu strat de selen într-un tub vidat sau umplut cu un gaz inert) servește în fotografie, telefotografie, filme sonore, televiziune. S-au construit celule avertizoare de incendiu, de furt, pentru transmiterea sunetului.

Se pot construi instrumente fotoelectrice speciale, cu care se pot executa operații ca numărarea, comanda, comutarea, controlul, măsurarea, protecția, precum și toate procesele de lucru care, din cauza vitezei lor mari nu pot fi rezolvate decît imperfect cu ochiul liber. S-a folosit în măsurătorile densității optice a energiei razelor X. Inerția sa este o problemă. S-a preconizat ultilizarea în xerografie.

Una dintre cele mai importante utilizări constă în construcția de redresoare de fier și seleniu. A fost utilizat la vulcanizarea cauciucului. Diverși pigmenți au ca bază sulfoselenura de cadmiu. Colorează sticla în funcție de alte adaosuri și temperatură. Servește atît drept colorant, cît și ca decolorant al sticlei. Sticle roșii se obțin prin încălzire la 500—700°C cu un amestec de 82—90% Cd și 18—10%Se. Drept colorant roșu aprins pentru emailuri și semafoare servește sulfoselenura de cadmiu, care este o soluție solidă de selenură de cadmiu și sulfură de cadmiu. Feroselenul este utilizat pentru mărirea rezistenței oțelurilor la coroziune, la variații de temperatură. Conținutul în selen este de 0,2—0,3%. Izotopul radioactiv ^{75}Se care se formează în reactorul nuclear servește ca izotop marcat.

COMBINAȚIILE SELENULUI CU HIDROGENUL

Acidul selenhidric. Acidul selenhidric a fost descoperit de J. J Berzelius în anul 1918, care l-a obținut prin acțiunea acidului clorhidric asupra selenurii de potasiu sau de fier.

Preparare. Sinteza acidului selenhidric a fost realizată pe baza reacției :

$$H_2 + Se \rightleftharpoons H_2Se \qquad \Delta H = -18,5 \text{ kcal}$$

Se trece hidrogenul peste selen încălzit într-un tub de sticlă. Gazele respective trec în continuare peste piatră ponce încălzită. S-a lucrat între 350 și 700°C, obținîndu-se randamente peste 50%. Gazul se condensează la —80°C.

Hidrogenul seleniat se obține în reacția dintre selen și acid iodhidric au prin hidrogenarea selenurii de argint (I) la peste 620°C și a celei de mercur (II) la peste 400°C :

$$Se + 2HI = H_2Se + I_2$$

$$H_2 + SeAg_2 = 2Ag + H_2Se$$

Selenurile pot fi hidrolizate sau atacate de acizi cu formare de hidrogen seleniat:

$$P_2Se_3 + 6H_2O = 3H_2Se + 2H_3PO_3$$

$$MgSe + 2HCl = MgCl_2 + H_2Se$$

$$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se$$

$$Al_2Se_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2Se$$

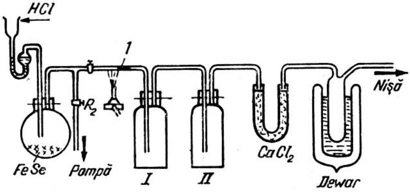


Fig. 166

Hidrogenul seleniat se solidifică în vasul Dewar cu zăpadă carbonică (fig. 166). În vasul *1* se poate descompune termic şi se depune selenul.

Hidrogenul seleniat se mai obţine prin acţiunea bazelor asupra selenului, sau a selenului asupra hidrocarburilor (H. Moissan—1880, E. Graeffe—1921).

Proprietăţi fizice. Din spectrul de vibraţie-rotaţie, regula lui Badger, spectrul de rotaţie pură şi spectrul de microunde s-a precizat că molecula hidrogenului seleniat este unghiulară cu unghiul $\alpha = 91,0 \pm 0,6°$ şi distanţa Se-H 1,46 Å (A. W. Jache, P. W. Moser, W. Gordy — 1956). Această structură decurge din principiul dirijării valenţelor. Din examinarea efectului Stark rezultă un moment de dipol electric de 0,24 D şi prin metoda mezomeriei valoarea $\mu = 0,29$ D (C.N.R. Rao — 1959). Hidrogenul seleniat este un compus endoterm:

$$H_2Se(g) = H_2 + Se(^1D) \qquad \Delta H = 87,200 \text{ kcal/mol}$$

Densitatea absolută a hidrogenului seleniat gazos este 0,00367 la 1 atm. Temperatura critică este 137°C şi presiunea critică 91 atm. Din datele critice se calculează un moment de dipol electric de 0,715 D (Ya. K. Syrkin — 1928).

Acidul selenhidric se solidifică la —65,73°C şi fierbe la —41,5°C. Densitatea lichidului la 4°C este 1,878. Valoarea constantei lui F. Trouton, 20,52 cal/grd·mol indică faptul că lichidul nu este asociat. Acidul selenhidric solid există în trei forme, după cum rezultă din variaţia căldurilor specifice cu temperatura. Reţeaua moleculară a fost considerată cubică

cu fețe centrate, de tip fluorină sau o rețea de coordinație (L. V e g a r d — —1942).

Constanta dielectrică la —186,2°C este 7,11 și la —73°C este 5,54. Aceasta crește cu frecvența cîmpului. Examenul constantei dielectrice relevă rotația liberă a moleculei de hidrogen seleniat în interiorul cristalului chiar la temperatura aerului lichid. Solubilitatea acidului selenhidric în apă la 760 mm Hg este 2154 cm^3/l la 15°C și scade cu creșterea temperaturii. Hidrogenul selenhidric se disociază în apă după echilibrele :

$$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HSe^- \qquad K_1 = 1,30 \cdot 10^{-4} \ (25°C)$$

$$HSe^- \rightleftarrows H^+ + Se^{2-} \qquad K_2 = 10^{-15}$$

Este mai solubil în apă decît hidrogenul sulfurat și este un acid mai puternic decît hidrogenul sulfurat. Acidul selenhidric formează cu apa un compus de inserție cu formula $H_2Se.5,75\ H_2O$ (M. v o n S t a c k e l b e r g și H. R. M ü l l e r — 1954).

Proprietăți chimice. Energia legăturii Se-H în H_2Se este 73,0 kcal/mol. Formarea și disocierea hidrogenului seleniat în funcție de temperatură este controversată în literatură. Astfel, M. B o d e n s t e i n nu a observat regiunea echilibrelor false de pe diagrama lui H. P é l a b o n (fig. 167). Disocierea este catalizată de depozitul de selen depus pe pereți și de lumină. Hidrogenul seleniat arde cu o flacără albastră. El este distrus de aerul umed. Datorită instabilității sale este un reducător mai energic decît hidrogenul sulfurat. Acidul azotic îl aprinde. Reacția de oxidare este autocatalizată de selen. Apa este necesară inițial (R. W. P i t t m a n — 1949)

$$H_2Se + 1/2\,O_2 = H_2O + Se(s)$$

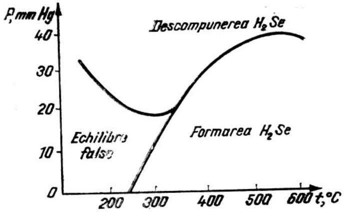


Fig. 167

Halogenii și sulful descompun acidul selenhidric :

$$H_2Se(g) + I_2(s) \rightleftarrows 2\,HI(g) + Se(s)$$

$$H_2Se + S = H_2S + Se$$

Cu borul și siliciul se formează selenurile respective B_2Se_3, $SiSe_2$, iar cu amoniacul are loc reacția :

$$NH_4HSe(s) \rightleftarrows NH_3(g) + H_2Se$$

Hidrogenul seleniat reacționează cu metalele la temperaturi diferite. Soluția de acid selenhidric este instabilă, depunînd selen. Selenurile formează două unde la electrodul picător datorită reacțiilor :

$$2Se^{2-} \rightleftarrows Se_2^{2-} + 2e$$

$$Se_2^{2-} + 2Hg \rightleftarrows 2HgSe + 2e$$

Se cunosc două feluri de săruri care derivă de la acidul selenhidric : selenuri neutre $M_2'Se$ şi selenuri acide $M'HSe$.

Selenurile se prepară topind elementele. O serie de metale dizolvate în amoniac lichid reacţionează cu o soluţie de selen în amoniac lichid spre a forma selenuri (alcaline). Seleniţii pot fi reduşi de carbon la selenuri. Prin acţiunea hidrogenului seleniat asupra sărurilor s-au preparat o serie de selenuri (Cu_2Se, Ag_2Se, $ZnSe$, Hg_2Se, Tl_2Se, $SnSe_2$, $PbSe$,Sb_2Se_3, Bi_2Se_3, $MnSe$, $FeSe$, $CoSe$, $MoSe_3$, Mo_2Se_5, $MoSe_2$, Mo_2Se_3). Prin încălzirea unui amestec de oxid şi de sulfură metalică cu selen se obţin sulfuri luminofore. Selenuri cristalizate de cupru şi argint se obţin prin antrenarea vaporilor de selen cu un curent de azot peste plăci de cupru sau argint uşor încălzite.

Selenurile alcaline sînt incolore şi uşor solubile în apă. Selenurile acide $NaHSe$, $KHSe$ şi $RbHSe$ au structura clorurii de sodiu. Aerul le descompune în selen roşu, iar oxigenul le oxidează la seleniţi. S-au preparat poliselenuri, selenuri duble şi perselenuri Na_2Se_2 (H. Uelsmann — 1860), Na_2Se_6. Ultimele combinaţii derivă de la acidul H_2Se_2 sau $(HSe)_n$ obţinut reducînd acidul selenos cu hidrogen născînd.

Selenurile sînt, în general, mai intens colorate decît sulfurile. Ca şi sulfurile corespunzătoare selenurile metalelor grele sînt insolubile în apă şi parte chiar în acizi.

Proprietăţi fiziologice. Hidrogenul seleniat este foarte toxic. Limita tolerabilă în aer este sub 0,005 mg/l. Irită ochii, mucoasele şi provoacă bronşită şi bronchopneumonie. Provoacă porfirinurie şi boli de piele. Atacă constituenţii sîngelui.

COMBINAŢIILE SELENULUI CU HALOGENII

Compuşii selenului cu halogenii se încadrează în tipurile Se_2X_2, SeX_2 SeX_4 şi SeX_6. Se cunosc şi oxidihalogenuri de tipul $SeOX_2$ (halogenuri de selenil). Compuşii aceştia se prepară din elemente. Halogenurile selenului hidrolizează cu formarea, eventual ca intermediar, a unei oxihalogenuri. Combinaţiile selenului cu halogenii sînt mai stabile decît ale sulfului. Selenurile de tip Se_2X_2 sînt mai puţin stabile iar cele de tipul SeX_4 mai stabile decît cele ale sulfului (tabelul 75). Halogenurile selenului de tipul SeX_4 şi SeX_6 hidrolizează cu formarea acidului selenos şi respectiv selenic. Compuşii de tip Se_2X_2 se dismută în prezenţa apei în selen elementar şi acid selenos. Mono- şi dihalogenurile selenului sînt puţin stabile. Se cunosc de asemenea acidul hexacloroselenic H_2SeCl_6 şi clorobromurile $SeCl_3Br$, $SeBr_3Cl$, $SeCl_2Br_2$(?). Prepararea selenoiodurilor este o problemă (Se_2I_2, SeI_4, SeI_2, Se_3I_2).

Fluorurile selenului. *Tetrafluorura de selen* SeF_4. P. Lebeau (1907) a admis formarea tetrafluorurii de selen direct din elemente într-un vas de cupru sau de platină. E. B. R. Prideaux şi C. B. Cox (1928)

Tabelul 75. **Halogenurile selenului**

Tipul	Combinația	Starea de agregare	Culoarea	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C
SeX_6	SeF_6	gaz	incolor	−34,5	−39
SeX_4	SeF_4	lichid	incolor	100	−13,5
	$SeCl_4$	solid	gălbui	sublimează desc.	~300
	$SeBr_4$	solid	roșu-oranj	—	~75 desc.
Se_2X_2	Se_2Cl_2	lichid	brun roșu	130 desc.	−85
	Se_2Br_2	lichid	roșu închis	230 desc.	−46
$SeOX_2$	$SeOF_2$	lichid	incolor	124	4,6
	$SeOCl_2$	lichid	galben deschis	176	8,5
	$SeOBr_2$	solid	galben auriu	~229 desc.	42
	$SeBrCl_3$	solid	galben	—	—
SeX_nY_{4-n}	$SeBr_3Cl$	solid	oranj	—	—
SeX_2	$SeCl_2$				
	$SeBr_2$			227	

au preparat-o din tetraclorură de selen (1 p.) și fluorură de argint AgF (4—5 p) încălzite la 50—60°C într-un vas de platină :

$$SeCl_4 + 4AgF = 4AgCl + SeF_4$$

Se purifică prin distilări repetate cu separarea capului (Se_2F_2). E. E. Aynsley, R. D. Peacock și P. L. Robinson (1952) au preparat-o prin acțiunea unui curent de fluor și azot asupra selenului uscat, încălzit la 200°C în vid. Produsul se distilă și se rectifică în vid.

Proprietăți fizice. Tetrafluorura de selen este un lichid incolor care fumegă la aer și ai cărui vapori sînt periculoși de respirat. Fierbe la 106,0°C și se topește la —9,5°C. Are densitatea 2,817. Nu este polimerizată în stare de vapori. Conductibilitatea slabă indică o disociere în ioni SeF_3^+ și SeF_5^-. Prin difracție de electroni și din spectrul Raman s-a determinat că structura moleculei este un tetraedru neregulat (R. E. Dodd — 1956). Difracția de electroni și rezonanța magnetică nucleară sînt în acord cu simetria C_{2v} a tetrafluorurii de selen (E. L. Muetterties și W. D. Phillips — 1959). Este miscibilă cu alcoolul, eterul, acidul sulfuric și pentafluorura de iod. Dizolvă bromul, iodul, sulful, selenul.

Proprietăți chimice. Tetrafluorura de selen este descompusă de apă. Atacă fosforul, arsenul, antimoniul, bismutul și siliciul pulverizate, cu formare de fluorură, selenură sau chiar selen liber :

$$SeF_4 + Si = SiF_4 + Se$$

Tetrafluorura de selen deplasează tetrafluorura de sulf din combinația sa de adiție cu trifluorura de bor (P. L. Robinson și N. Bartlett — — 1957) :

$$SF_4 \cdot BF_3 + SeF_4 = SF_4 + SeF_4 \cdot BF_3$$

Reacționează cu unii hidracizi în soluție eterică și cu halogenurile alcaline astfel:

$$SeF_4 + 2H_2Se = 4HF + 2Se$$

$$3SeF_4 + 4AsH_3 = 12HF + 3Se + 4As$$

$$SeF_4 + 4KBr = 4KF + SeBr_4$$

Formează o serie de compuși de adiție: $SeF_4 \cdot BF_3$, $SeF_4 \cdot AsF_5$, $SeF_4 \cdot SbF_5$, $SeF_4 \cdot SO_3$, $2SeF_4 \cdot VOF_3$. Cu fluorurile metalelor alcaline, fluorura de taliu (I), OsF_8 și IrF_8 formează selenofluoruri $M'SeF_5$ și probabil $OsSeF_9$ și $IrSeF_9$.

Pentru dozare se utilizează reacția între o soluție de tribromură de bismut în eter și tetrafluorură de selen, cînd se formează un precipitat alb de trifluorură de bismut:

$$3SeF_4 + 4BiBr_3 = 3SeBr_4 + 4BiF_3$$

C. Gritman (1955) a observat că adăugînd tetrafluorură de selen la acidul sulfuric din acumulatoarele cu plumb, acestea se pot încărca sub un curent de o sută de amperi în loc de șase amperi cum se obișnuiește. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară a tetrafluorurilor elementelor din grupa a VI-a principală arată că fluorul se schimbă. Viteza de schimb crește în ordinea $SF_4 < SeF_4 < TeCl_4$ și ca urmare a creșterii asocierii moleculare indicată de punctele de topire și de fierbere.

Hexafluorura de selen SeF_6. E. B. R. Prideaux (1905 – 1906) a preparat hexafluorura de selen (fig. 168) trecînd fluorul peste selen la – 78°C. Hexafluorura de selen sublimează ca un solid cristalin alb. W. Klemm și P. Henkel (1932) au preparat-o pură în același aparat condensînd-o în vasul *1* răcit la –190°C. Aparatura trebuie uscată. Hexafluorura poate fi purificată prin sublimare. Vaporii se trec prin soluții de KOH 3N și peste $CaCl_2$ pentru uscare. După condensare se poate face o rectificare.

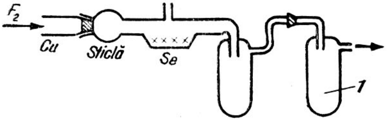


Fig. 168

Proprietăți fizice. La temperatura ordinară, hexafluorura de selen este un gaz. Se solidifică la –34,8°C. Sublimează la –45,0°C și la –100°C sub 3 mm Hg. Are densitatea 2,168 la –20°C. Prin difracție de electroni s-a stabilit că molecula este octaedrică cu distanța Se—F = =1,67–1,70 Å. Pentru a menține octetul, P. L. Robinson (1934) și

G. T. Pearson au propus ca în molecula tetrafluorurii de selen doi atomi de fluor să fie legați prin dubleți, iar patru prin legături monoelectronice. Modelul acesta cu legături de tip diferit este incompatibil cu simetria sa care nu reflectă vreo diferență în tipul de legătură. Mai bine se consideră molecula ca un hibrid de rezonanță care să facă legăturile echivalente. Se pot admite șase legături covalente cu utilizarea orbitalilor $4d$ ai selenului. Spectrul în infraroșu susține simetria octaedrică $\mathbf{O_h}$ (J. Gaunt — 1953). Este puțin solubilă în apă.

Proprietăți chimice. Hexafluorura de selen este stabilă la aer. Spre deosebire de hexafluorura de sulf acționează ca oxidant și ca fluorurant. Atacă metalele la diferite temperaturi formînd o fluorură și o selenură. Reacționează cu amoniacul:

$$SeF_6 + 2NH_3 = Se + 6HF + N_2$$

Reacționează cu clorura de potasiu la 500°C, cu bromura de potasiu la 300°C și cu iodura de potasiu la temperatura ordinară conform reacțiilor:

$$SeF_6 + 6KCl = 6KF + SeCl_4 + Cl_2$$

$$2SeF_6 + 12KBr = 12KF + Se_2Br_2 + 5Br_2$$

$$SeF_6 + 6KI = 6KF + Se + 3I_2$$

Reacționează cu sulfitul de sodiu conform reacției:

$$SeF_6 + 9Na_2SO_3 + 4H_2O = 6NaF + Na_2SO_4 + Na_2SeO_3 + 8NaHSO_3$$

Oxidează hexacianoferatul (II) de potasiu la hexacianoferat (III) de potasiu. Atacă sticla pyrex și se obține acid hexafluorosilicic (C. Dagron—1956). Se utilizează ca izolant electric gazos.

Clorurile selenului. *Diclorura de diselen* Se_2Cl_2. A fost preparată de F. Sacc (1848) și R. Hanslian (1910) din elemente:

$$2Se + Cl_2 = Se_2Cl_2$$

H. Stammreich și R. Forneris (1956) au preparat-o în tub închis la −70°C prin acțiunea clorului lichid asupra selenului gri și încălzind treptat la 120°C. Diclorura de diselen se mai obține trecînd clorul printr-o soluție de selen amorf pînă la dizolvare și precipitarea tetraclorurii de selen. Se obține prin încălzirea tetraclorurii de selen la 120°C cu selen gri în tub închis. Au fost realizate și alte reacții:

$$4PCl_5 + 2SeO_2 = Se_2Cl_2 + 4POCl_3 + 3Cl_2$$

$$2PCl_5 + 2SeOCl_2 = Se_2Cl_2 + 2POCl_3 + Cl_2$$

A. Lehner (1818) a redus oxidiclorura de selen $SeOCl_2$ cu metale, iar A. Lehner și R. R. A. Rao (1925 — 1926) au redus dioxidul de selen în soluție clorhidrică cu selen sau cu dioxid de sulf:

$$SeO_2 + 3Se + 4HCl = 2Se_2Cl_2 + 2H_2O$$

Se purifică prin distilare sau spălare cu acid sulfuric.

Este interesantă diclorura mixtă $SSeCl_2$. Se obţine din selen şi diclorură de sulf sub forma unui lichid roşu închis şi din sulf şi diclorură de diselen ca un lichid portocaliu. Deosebirea acesta s-ar putea explica prin structura diferită :

$$S = Se\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \quad \text{şi} \quad Se = S\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Diclorura de diselen este un lichid uleios, galben-brun, cu miros iritant. Fierbe cu descompunere la 127°C şi 733 mm Hg. Se solidifică la −85°C. Densitatea sa este 2,7741. Molecula este monomeră în bromură de etilen. Din spectrul Raman simetria sa este C_2 sau C_{2v} şi formula este $Se{=}SeCl_2$ sau $Cl-Se-Se-Cl$ (H. S t a m m r e i c h — 1956, R. F o r n e r i s —1956). Are momentul de dipol 2,1 D. Este solubilă în benzen, cloroform, tetraclorură de carbon şi acid sulfuric concentrat. Dizolvă sulful, selenul şi iodul.

P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e. Fiind puţin stabilă, diclorura de diselen se disociază la distilare :

$$2Se_2Cl_2 = SeCl_4 + 3Se$$

Este descompusă de apă, alcool şi eter. Cu clorul formează tetraclorură de selen. Cu ozonul are loc reacţia :

$$2Se_2Cl_2 + 6O_3 = SeCl_4 + 3SeO_2 + 6O_2$$

Este descompusă de fosfor, arsen şi hidrolizează cu apa :

$$2Se_2Cl_2 + 2H_2O = SeO_2 + 3Se + 4HCl$$

Formează compuşi de adiţie: $Se_2Cl_2 \cdot SO_3$, $2AlCl_3 \cdot SeCl_4$, $2SbCl_5 \cdot SeCl_4$, $Se_2Cl_2 \cdot S_4N_4$. Atacă sodiul şi potasiul cu explozie. Atacă metalele: Cu, Ag, Mg, Fe, As, Sb, Sn. Sînt atacaţi peroxidul de sodiu, superoxidul de potasiu şi oxizii unor metale (Li, Cu, Ag, Be, Mg, Zn, Hg, Cd, As, Sb, Pb, Fe, Ni, Co). Atacă o serie de selenuri, sulfuri, carbonaţi bazici. Cu amoniacul în cloroform formează Se_4N_4. Descompune alcoolul şi reacţionează cu etilena şi alte substanţe organice (A. E. G o d d a r d — 1937) :

$$2(CH_2 = CH_2) + 2Se_2Cl_2 = (CH_2ClCH_2)_2SeCl_2 + 3Se$$

Diclorura de selen $SeCl_2$. J. H. S i m o n s (1930) şi D o n M. Y o s t (1930) consideră tetraclorura de selen gazoasă disociată complet în $SeCl_2$ şi clor. Spectrul de bandă difuz (spectrul de fluctuaţie) confirmă existenţa sa (M. W e h r l i — 1936, H. S p o n e r şi E. T e l l e r — 1941).

Tetraclorura de selen $SeCl_4$. Această combinaţie a fost obţinută direct din elemente de J. J. B e r z e l i u s (1830) şi de alţi cercetători.

Z. Vavrin și R. Resl (1955) au obținut-o din elementele uscate. Se formează într-o serie de reacții :

$$2SO_2Cl_2 + Se = SeCl_4 + 2SO_2$$

$$2SOCl_2 + Se = SeCl_4 + SO_2 + S$$

$$3PCl_5 + PbSe = 3PCl_3 + PbCl_2 + SeCl_4$$

Se poate obține prin acțiunea clorului asupra diselenurii de carbon sau asupra diclorurii de diselen în bromură de etil (G. A. Artamonov — 1946) prin acțiunea diclorurii de tionil sau triclorurii de fosfor asupra oxidiclorurii de selen etc. Se purifică prin sublimare la 170 — 180°C în curent de clor (P. C. Chabrié — 1890).

Proprietăți fizice. Tetraclorura de selen este o substanță solidă, galben pal, care se topește la 305°C și sublimă la 196°C sub presiune normală. Densitatea vaporilor este 3,92 la 218°C. Presiunea de vapori în prezența și absența clorului indică faptul că în fază de vapori este complet disociată :

$$SeCl_4 = Cl_2 + SeCl_2$$

Deși un studiu de difracție de electroni admite o formă tetraedrică regulată cu distanța Se—Cl = 2,13 Å, momentul de dipol mare (2,54 D) indică o structură disimetrică. O ipoteză asupra unei structuri ionice $SeCl_3^+Cl^-$ a fost criticată (H. Gerding și H. Houtgraaf — 1954). Această ipoteză avea la bază faptul că aductul $SeCl_4Py_2$ acționează în acetonitril asemănător unei sări a ionului $[SeCl_3Py_2]^+$ (A. W. Cordes, T. V. Hughes, 1964), că ionul $SeCl_3^+$ este izosteric cu $AsCl_3$, că spectrul Raman și măsurătorile de conductibilitate ale compusului $SeCl_4 \cdot AlCl_3$ în stare lichidă și solidă sînt în acord cu structura ionică $SeCl_3^+$, $AlCl_4^-$ (H. Gerding și H. Houtgraaf — 1954). Tetraclorura de selen se dizolvă în sulf topit, hidrogen sulfurat lichid, triclorură de antimoniu și oxitriclorură de fosfor. Este mai stabilă decît diclorura de diselen.

Proprietăți chimice. Sulful și selenul reduc tetraclorura la diclorură de diselen, iar fosforul o reduce la selen liber :

$$2SeCl_4 + 6S = 3S_2Cl_2 + Se_2Cl_2$$

$$2SeCl_4 + 6Se = 4Se_2Cl_2$$

Hidrolizează cu apa din atmosferă formînd oxidiclorură sau acid selenos :

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl$$

$$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$$

Cu acizii și oxihalogenurile sulfului au loc o serie de reacții :

$$SeCl_4 + 2H_2SO_4 = SeOCl_2 + H_2S_2O_7 + 2HCl$$

$$SeCl_4 + H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SeSO_3Cl_4$$

$$SeCl_4 + S_2O_5Cl_2 = SO_2 + Cl_2 + SeSO_3Cl_4$$

Tetraclorura de selen transformă la rece anhidrida selenoasă în oxidiclorură de selen și la cald dioxidul de telur în tetraclorură de telur. Reacționează cu amoniacul dînd tetraselenură de tetraazot Se_4N_4. Formează compuși de adiție : $SeCl_4 . 4NH_3$, $SeCl_4 . PCl_5$, $SeCl_4 . SbCl_5$, $SeCl_4 . AlCl_3$, $SeCl_4 . AuCl_3$ și de tipul $SeCl_4 . 2M'X$. Tetraclorura de selen adiționează acid clorhidric concentrat formînd acid hexacloroselenic. Acesta poate fi preparat și pe baza reacției :

$$SeO_2 + 6HCl \rightleftarrows H_2[SeCl_6] + 2H_2O$$

Sărurile de amoniu, rubidiu și cesiu ale acestui acid cristalizează în sistemul cubic.

Bromurile selenului. *Dibromura de diselen* Se_2Br_2. Această combinație a fost preparată din elemente de G. S. Sérullas (1827) și Schneider (1866). H. Stammreich și R. Förneris (1956) au preparat-o din elemente prin acțiunea bromului asupra selenului gri la — 70°C în tub închis, încălzind lent pînă la 120°C și prin acțiunea bromului asupra unei soluții de selen amorf în disulfură de carbon. Se mai poate prepara prin acțiunea bromului asupra unei soluții înghețate de dioxid de sulf (A. Lenher și O. Kohorn — 1925). Tetrabromura de carbon reacționează cu selenul gri formînd un compus solid care se descompune cu alcool în diclorură de diselen (H. V. A. Briscoe, J. B. Peel, J. R. Rowlands — 1929). Dibromura de selen se disociază în mediu de tetraclorură de carbon în dibromură de diselen și brom:

$$2SeBr_2 \rightleftarrows Se_2Br_2 + Br_2 \qquad K = 0{,}0252$$

Proprietăți fizice și chimice. Dibromura de diselen este un lichid roșu ca sîngele, cu miros iritant, care fierbe la 225—230°C. Densitatea sa este 3,604. Se disociază termic :

$$2Se_2Br_2 = SeBr_4 + 3Se$$

Din densitatea de vapori rezultă că între 250 și 500°C este practic disociată în brom și dibromură de selen. Limitele celor trei benzi din spectrul de absorbție corespund la reacțiile de fotodisociere :

$$Se_2Br_2 + h\nu_1 = SeBr_2 + Se(^3P) \qquad h\nu_1 = 61 \text{ kcal/mol}$$

$$Se_2Br_2 + h\nu_2 = Se_2 + 2Br\,(^2P_{3/2}) \qquad h\nu_2 = 81 \text{ kcal/mol}$$

$$Se_2Br_2 + h\nu_3 = Se_2 + 2Br^{\times}(^2P_{1/2}) \qquad h\nu_3 = 98 \text{ kcal/mol}$$

Simetria moleculei este C_2 sau C_{2v} cum rezultă din spectrul Raman. Reacționează cu apa și bazele :

$$2Se_2Br_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HBr$$

$$2Se_2Br_2 + 3NaOH = NaHSeO_3 + 3Se + 2NaBr + 2HBr$$

Reacţionează cu amoniacul în soluţie de disulfură de carbon formînd Se_4N_4. Se cunoaşte şi sarea $(NH_4)_2SeBr_6$.

Dibromura de selen $SeBr_2$. Spectrul de absorbţie al unui amestec de selen şi tetrabromură de selen confirmă existenţa dibromurii de selen (S. Wehrli — 1956). Studiile spectrofotometrice ale lui N. W. Tideswell şi J. D. Mc. Cullough (1956) asupra soluţiilor de tetrabromură de selen şi de selen şi brom indică faptul că tetrabromura de selen este total disociată şi că soluţiile mixte de brom şi selen conţin dibromură de selen, dibromură de diselen şi brom :

$$2SeBr_2 \rightleftarrows Se_2Br_2 + Br_2 \qquad K = 0{,}02$$

Tetrabromura de selen $SeBr_4$. G. S. Sérullas (1827) a descoperit-o în reacţia dintre elemente. Se mai obţine în reacţiile :

$$Se_2Br_2 + 3Br_2 = 2SeBr_4$$

$$SeO_2 + 4HBr = SeBr_4 + 2H_2O$$

Lichidul uleios vîscos se spală cu hidroxid de sodiu şi se usucă pe diclorura de calciu. Se poate extrage în eter, esteri, hidrocarburi sau tetraclorură de carbon (E. Bock — 1956).

Proprietăţi fizice şi chimice. Tetrabromura de selen formează la temperatura obişnuită cristale roşii-oranj cu miros neplăcut. Cristalele se disociază la 70—80°C în selen şi dibromură de diselen. Vaporii condensaţi conţin tetrabromură şi dibromură. Tetrabromura de selen are densitatea 4,029 la — 78°C. În stare de vapori se disociază în dibromură de selen (M. D. Yost 1930—1931). Spectrul de absorbţie conţine patru benzi cu patru limite corespunzînd unor procese de fotodisociere. Tetrabromura este solubilă în disulfură de carbon, cloroform, tetraclorură de carbon, tribromură de antimoniu topită. Cu apa hidrolizează :

$$SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr$$

Dioxidul de sulf o oxidează la oxidibromură de selen. Formează un compus de adiţie cu trioxidul de sulf $SeBr_4 \cdot 2SO_3$ de culoare galbenă. Amoniacul reacţionează cu tetrabromura de selen în disulfură de carbon, formînd tetraselenură de tetraazot Se_4N_4.

Tetrabromura de selen reacţionează cu acidul bromhidric dînd acidul hexabromoselenic $H_2[SeBr_6]$. Acidul liber sè obţine dizolvînd anhidrida selenoasă în acid bromhidric. Cu bromurile metalelor alcaline, acesta formează săruri de tipul : $M_2[SeBr_6]$. Prin acţiunea clorurii de amoniu asupra acidului selenos se obţin cristale octaedrice de $(NH_4)_2[SeBr_6]$. Se cunoaşte şi $K_2[SeBr_6]$ sub forma unor cristale cubice.

Iodurile selenului. J. B. Trommsdorff (1826) şi R. Schneider (1866), şi P. Guyot (1871) au pretins că au preparat monoiodura şi tetraiodura de selen. Repetarea unor reacţii de către E. Mon-

tignie (1937) nu a dus la rezultate pozitive. R. A. Hyman și D. H. Tomlin (1955) au constatat legarea iodului la extremitatea lanțurilor —Se—Se—Se—. J. D. Mc. Cullough și E. Beckmann (1936—1944) consideră că se formează diiodură de diselen cînd se agită selenul cu o soluție de iod în tetraclorură de carbon sau diiodură de selen, și tetraiodură de selen cînd se agită selenul cu o soluție de iod în bromură de etilenă. Spectrele de absorbție ale amestecurilor de iod și selen în disulfură de carbon indică existența unei ioduri Se_4I_2, măsurătorile spectrofotometrice ale amestecului de diclorură de diselen și iodură de potasiu indică existența diiodurii de diselen Se_2I_2. A. F. Kapustinskii și Gulutin (1947) au ajuns la concluzia existenței selenoiodurilor Se_3I_2, SeI_2 și SeI_4.

COMBINAȚIILE SELENULUI CU OXIGENUL

Oxizii selenului. Au fost indicați oxizii SeO, Se_3O_4, Se_2O_3, SeO_2, Se_2O_5 și SeO_3. În stare pură au fost obținuți numai oxizii SeO_2, Se_2O_5 și SeO_3.

Oxidul de selen SeO. Oxidul de selen se formează într-o flacără care conține oxigen și carbon în care se introduce o soluție de dioxid de selen (R. K. Asundi, M. Jan-Khan și R. Samuel 1935—1936). Se mai formează prin acțiunea descărcărilor electrice asupra vaporilor de dioxid de selen și selen (L. și E. Block și S. P. Choong — 1935) sau cînd se excită acești vapori într-un tub Geissler. Prezența sa este pusă în evidență de un spectru de emisie caracteristic.

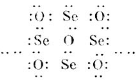
Dioxidul de selen SeO_2. Dioxidul de selen există în natură ca selenolit. Selenul arde în aer sau oxigen formînd dioxid de selen (J. J. Berzelius — 1830). Apa regală și acidul azotic oxidează selenul la acid selenos. Lichidul se distilă. Trece întîi acidul azotic și clorhidric, apoi dioxidul de selen. Se mai prepară trecînd oxigen barbotat prin acid azotic fumans peste selen topit (J. Meyer — 1922). Se purifică prin sublimare. S-a brevetat oxidarea selenului cu aer în prezența catalizatorilor pe bază de oxizi de crom sau mangan (P. B. Elkin — 1945). S-a realizat și reacția:

$$Se + SiO_2 + 2SO_2F_2 = SeO_2 + 2SO_2 + SiF_4$$

Oxidarea selenului se poate face și cu apă oxigenată.

Proprietăți fizice. Dioxidul de selen se prezintă ca o masă albă cristalină sau ca ace translucide, dat fiind faptul că este un polimer. Se topește la 340°C în tub închis și sublimează la 315°C cînd presiunea atinge o atmosferă. Are densitatea 3,59 la 20°C. Dioxidul de selen lichid are o culoare galbenă. Vaporii colorați în verde au un miros caracteristic de ridiche putredă. Dioxidul de selen cristalizează în sistemul pătratic. Celula conține opt atomi de selen și șase atomi de oxigen. Rețeaua

este formată din lanțuri infinite (fig. 169) (J. D. M c . C u l l o u g h — 1937) cu structura electronică :



Jumătate din atomii de oxigen sînt legați de doi atomi de selen și restul numai de unul. Lanțurile paralele trebuie imaginate cu piramide trigo-

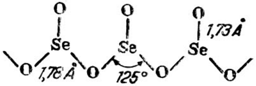


Fig. 169

nale, aproape regulate, cu selenul în vîrf. Între lanțurile vecine, distanța O—O este 2,70 Å care este suma razelor ionice.

Prin difracție de electroni rezultă că molecula liberă în stare de vapori are forma unui triunghi cu latura 1,61 Å și unghiul O—Se—O = 125° (K. J. P a l m e r și N. E l l i o t t — 1938). Legăturile sînt duble sau puternic localizate (A. P o t i e r — 1953). Dioxidul de selen este foarte solubil în apă (67 g la 100 g soluție și 25°C), alcool metilic, etilic, acetonă, acid acetic și acid sulfuric :

$$SeO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SeO_3$$

Reacția de mai sus este reversibilă, adică acidul selenos poate fi descompus termic pentru a recupera dioxidul de selen. Sistemul dioxid de selen — apă este redat în fig. 170. S-a preparat și dioxid de selen coloidal (J. L. B r o w n — 1933).

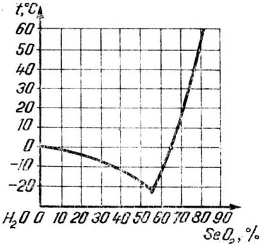


Fig. 170

P r o p r i e t ă ț i c h i m i c e. Dioxidul de selen este un oxidant. El oxidează borul, fosforul, sulful, siliciul, amoniacul, hidrogenul fosforat, hidrazina, hidroxilamina și hidrogenul sulfurat. Se aprinde în alcool, eter, benzen, amoniac, hidrogen sulfurat, disulfură de carbon la 400°C, dînd o flacără ce conține Se_2 și sigur un oxid inferior. Se dizolvă în apă formînd acid selenos. Dizolvat în acid clorhidric reacționează cu acidul sulfocianhidric sau sulfocianură de amoniu spre a forma sulfocianura de selen $Se(SCN)_2$. Această substanță este utilă pentru introducerea grupei SCN în compușii organici (S. M. O h l b e r g și P. A. v a n

d e r M e u l e n — 1953). Reacţionează cu halogenurile nemetalelor şi clorurile acide cu formare de selen sau de selenură :

$$SeO_2 + 2BrF_3 = O_2 + SeF_6 + Br_2$$

$$SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$$

$$SeO_2 + 2SeOCl_2 = SeCl_4 + 2O_2 + 2Se$$

Anhidrida selenoasă se combină cu oxizii metalici formînd seleniţi. Dioxidul de selen este oxidat, ca şi selenul, de apă oxigenată la acid selenic :

$$SeO_2 + H_2O_2 = H_2SeO_4$$

Acidul azotic îl oxidează la acid selenic. Reacţionează cu trioxidul de uran formînd compuşi ca : $UO_2 . SeO_3$ şi $UO_3 . SeO_2$. Dioxidul de selen este uşor redus dintr-o soluţie puternic clorhidrică, la selen, de către dioxidul de sulf, acidul iodhidric, hidrogenul sulfurat, ionii de staniu (II), fier (II) etc.

S-au descris compuşi de adiţie hidrataţi cu V_2O_5, TiO_2. Dioxidul de selen absoarbe acizii halogenaţi formînd $SeO_2 . 5HF$, $SeO_2 . 2HCl$, $SeO_2 . 4HBr$ şi $SeO_2 . 2HBr$. Acidul sulfuric concentrat îl transformă în selenoxid de sulf $SeSO_3$. Cu fosfatul de codeină în acid sulfuric formează o coloraţie albastră. Poate fi dozat pe baza reacţiilor :

$$SeO_2 + 4KI + 4HCl = Se + 2I_2 + 4KCl + 2H_2O$$

$$SeO_2 + 4HCl + 4TiCl_3 = Se + 4TiCl_4 + 2H_2O$$

Dioxidul de selen este toxic. Concentraţia permisă în aer este 0,0001—0,0005 mg/l aer. Este un oxidant folosit în chimia organică. Se utilizează ca adaos la sticlă.

Pentaoxidul de diselen Se_2O_5. A fost obţinut prin încălzirea unui amestec de dioxid şi trioxid de selen în exces, în tub închis la 120°C (J e r s c h k e w i t z — 1957). După sublimarea trioxidului de selen din amestecul lichid precipită cristale de pentaoxid de diselen la răcire şi uscare cu un curent de aer. Se topeşte la 135°C şi se lichefiază complet la 224°C. Diagrama difracţiei razelor X este diferită de a dioxidului şi trioxidului de selen. Cu apa formează acid selenos şi selenic.

Trioxidul de selen SeO_3. Trioxidul de selen a fost preparat prin acţiunea unui cîmp electric de înaltă frecvenţă asupra unui amestec de oxigen şi selen la 15—20 mm Hg (A. R h e i b o l d t, A. H e s s e l, K. S c h w e n t z e r — 1930). A mai fost obţinut prin oxidarea selenului în zona negativă a unui tub de descărcări (E. N. K r a m e r şi V. W. M e l o c h e — 1934). B. M a l i ň á k (1956) l-a obţinut oxidînd dioxidul de selen cu apă oxigenată 40%, încălzire sub reflux şi distilare în vid pentru îndepărtarea apei oxigenate.

P r o p r i e t ă ţ i. Este un compus solid alb higroscopic care se topeşte la 118°C şi se disociază la 250°C. Există în două forme cristaline. Una dintre forme este cubică şi cealaltă aciculară. Formează o sticlă.

Este redus de sărurile de fier (II) la dioxid de selen. Reacţionează cu clorura şi bromura de potasiu formînd piroselenat de potasiu $K_2Se_2O_7$ şi respectiv selenat de potasiu K_2SeO_4.

În sistemul, trioxid de selen—apă se formează hidrații $2SeO_3 . H_2O$ sau $H_2Se_2O_7$ (acidul piroselenic), $3SeO_3 . 2H_2O$ sau $H_4Se_3O_{11}$ și $3SeO_3 . H_2O$ sau $H_2Se_3O_{10}$ (K. Dostál și M. V. Cernohorký — 1956). Reacționează cu apa spre a forma acid selenos și acid selenic. Se descompune termic în dioxid de selen și oxigen.

Poate fi dozat iodometric în prezența dioxidului de selen (B. Maliňák — 1956). Reacționează cu sulful spre a forma selen roșu și cu acidul clorhidric spre a forma clor (F. Toul și K. Dostál — 1952).

Oxiacizii selenului. Se cunoaște acidul selenos H_2SeO_3, acidul selenic H_2SeO_4 și acidul peroxodiselenic $H_2Se_2O_8$. Selenul este mai stabil decît sulful în combinațiile tetravalente, iar sulful este mai stabil în cele hexavalente. Acidul selenic este un oxidant mai puternic decît acidul sulfuric, iar acidul selenos este un reducător mai slab decît acidul sulfuros.

Acidul selenos. J. J. Berzelius (1830) a obținut acidul selenos prin răcirea unei soluții saturate de dioxid de selen și mai tîrziu a fost obținut de R. Weber (1863). K. Ortner și W. Manchot (1922) au arătat că studiul presiunii de vapori și al congelării soluțiilor de dioxid de selen indică un singur compus în acest sistem.

Preparare. Acidul selenos se obține prin evaporarea unei soluții sulfurice de dioxid de selen (L. Michaëlis — 1870) sau oxidînd selenul gri cu iod (H. F. Schott, E. H. Swift și D. M. Yost — 1928):

$$Se + 2I_2 + 3H_2O \rightleftarrows H_2SeO_3 + 4H^+ + 4I^-$$

Se formează și sub acțiunea luminii asupra unei suspensii apoase de selen sau prin oxidarea selenului cu acid azotic diluat.

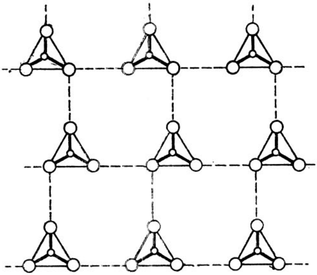
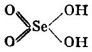


Fig. 171

Proprietăți fizice. Acidul selenos se prezintă sub formă de prisme hexagonale cu densitatea 3,0066 la 15,3°C. Cristalele sînt ortorombice cu patru molecule în celula elementară (A. F. Wells și M. Bailey). Grupa SeO_3 este piramidală și prezintă patru vecini. Grupele SeO_3 sînt legate prin legături de hidrogen și formează pături duble paralele cu planul 100 al cristalului (fig. 171). Susceptibilitatea magnetică moleculară este compatibilă cu formula:



Spectrele în infraroşu şi Raman confirmă o structură simetrică a moleculelor asociate în soluţie şi în stare lichidă prin legături de hidrogen puternice (A. Simon şi R. Patzold — 1959). Acidul selenos este solubil în apă (33,5 mol/l). El se disociază în apă după echilibrele :

$$H_2SeO_3 \rightleftharpoons HSeO_3^- + H^+ \qquad 10^3K_1 = 2{,}4$$

$$HSeO_3^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H^+ \qquad 10^8K_2 = 0{,}48$$

Se observă că acidul selenos este mai slab decît acidul sulfuros. Crioscopic s-a arătat că în soluţii concentrate o fracţiune din molecule este dimerizată.

Proprietăţi chimice. Prin încălzire sau în contact cu anhidrida fosforică, acidul selenos se deshidratează :

$$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$$

Este oxidat de fluor, clor şi brom la acid selenic, ultimele două reacţii fiind reversibile :

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + HSeO_4^- + 2Cl^-$$

Aceeaşi acţiune o are ozonul, apa oxigenată, permanganaţii. Acidul selenos este un agent de oxidare moderat :

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O \quad E_0 = 0{,}74\ V$$

Acidul selenos este redus la selen elementar de hidrogen şi acid iodhidric în mod cantitativ :

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4I^- \rightleftharpoons Se + 2I_2 + 3H_2O \quad K = 6{,}8 \cdot 10^{13}$$

Reacţia este influenţată de concentraţia ionilor de iod (J. A. Neptune şi E. L. King — 1953). Hidrogenul sulfurat, ditionitul şi tiosulfatul de sodiu, acizii fosforos, hipofosforos, dioxidul de sulf şi o serie de săruri reduc acidul selenos :

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se + 2S + 3H_2O$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se$$

Acidul selenos deplasează acizii azotic şi clorhidric din sărurile lor şi este deplasat de acizii sulfuric, arsenic şi boric. Oxidează toate metalele cu excepţia aurului, platinei şi paladiului.

Prin neutralizarea acidului rezultă seleniţi. Toate metalele cu excepţia argintului formează seleniţi acizi $MHSeO_3$ şi neutri M_2SeO_3. În soluţie apoasă, seleniţii există ca hidroxosăruri $M'_2[Se(OH)_6]$. Vaporii de anhidridă selenoasă dau cu oxizii seleniţi. În cazul oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase se formează seleniţi şi piroseleniţi $M_2Se_2O_5$. Spectrele Raman şi în infraroşu arată că ionul $Se_2O_5^{2-}$ conţine o punte Se—O—Se unghiulară.

Unii seleniţi se dizolvă în seleniţi alcalini dînd combinaţii complexe ca $[Hg(SeO_3)_2]^{2-}$, $[Cd(SeO_3)_2]^{2-}$.

Unii seleniţi sînt foarte insolubili, după cum rezultă din produsul de solubilitate : $Fe_2(SeO_3)_3$ (2 . 10^{-31}), $Ce_2(SeO_3)_3$ (3,7 . 10^{-29}) (V. G. Chukhlantsev şi G. P. Thomashevskii — 1957). Selenitul de argint este insolubil, cei de litiu şi toriu puţin solubili, restul sînt solubili.

Acidul selenos poate fi dozat prin oxidare în soluţie azotică cu bromat de potasiu al cărui exces se reduce cu arsenit şi se titrează excesul de arsenit cu bromat de potasiu. Poate fi titrat cu o soluţie de permanganat şi sulfat de zinc în soluţie de carbonat de sodiu sau titrat conductometric sau potenţionetric cu azotat de plumb (R. Ripan — 1938).

Acidul selenic. A fost preparat de E. Mitscherlich şi Nistch (1827) prin deplasare din selenat de plumb cu hidrogen sulfurat şi din selenat de cadmiu de von Haner (1860) prin aceeaşi metodă :

$$PbSeO_4 + H_2S = PbS + H_2SeO_4$$

Din selenatul de bariu se poate deplasa cu acid sulfuric :

$$BaSeO_4 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2SeO_4$$

Aceşti selenaţi se obţin din selenatul de sodiu cu azotat de bariu şi respectiv azotat de plumb. Prin evaporarea soluţiilor apoase filtrate în vid la 200°C se obţine acidul anhidru.

Dioxidul de selen poate fi oxidat la acid selenic de apa oxigenată 30%. Apa se îndepărtează cu un curent de aer uscat la 55—56°C.

Permanganatul de potasiu şi bromatul de potasiu în mediu de acid azotic, clorul în mediu alcalin oxidează acidul selenos la acid selenic. Seleniţii pot fi oxidaţi la selenaţi de peroxidul de sodiu, iar selenitul de argint a fost oxidat cu apă de brom, acid hipocloros, acid cloric sau dicromat de potasiu :

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_4 + 2HCl \qquad K = 1,42.10^9$$

Acidul selenic se poate obţine prin electroliza seleniţilor sau selenaţilor dizolvaţi sau prin oxidarea anodică a acidului selenos (J. Meyer şi Heider — 1915) :

$$SeO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SeO_4^{2-} + H_2O$$

Selenaţii se mai formează cantitativ în soluţie de carbonat acid de sodiu prin oxidare cu hipobromit de sodiu (G. S. Deshmukjh — 1958) :

$$NaOBr + SeO_3^{2-} = NaBr + SeO_4^{2-}$$

Proprietăţi fizice. Acidul selenic se prezintă ca o masă cristalină albă, delicvescentă, care se topeşte la 58°C. Prezintă fenomenul de supratopire. Densitatea acidului cristalizat este 2,9508. Cristalizează în sistemul ortorombic cu patru molecule în celula elementară. Grupa SeO_4 are formă

tetraedrică cu distanța Se—O 1,61 Å. Acidul selenic se disociază în soluție apoasă în două trepte:

$$H_2SeO_4 \rightleftarrows HSeO_4^- + H^+$$

$$HSeO_4^- \rightleftarrows SeO_4^{2-} + H^+ \qquad 10^2K_2 = 1,48 - 1,13\ (0-30°C)$$

Prima treaptă de disociere este comparabilă cu a acidului sulfuric. Este foarte higroscopic și degajă multă căldură prin diluare.

În sistemul acid selenic — apă apare un monohidrat, dihidrat, tetrahidrat și hexahidrat (fig.172), așa cum rezultă din analiza termică (G. Vuillard — 1956).

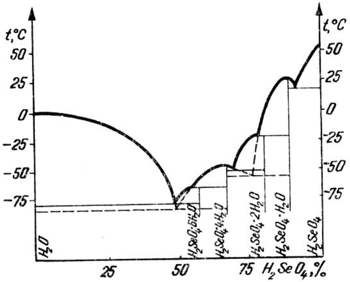


Fig. 172

Proprietăți chimice. Acidul selenic dezvoltă oxigen la o încălzire peste circa 200°C și este un agent oxidant puternic, deși din punct de vedere cinetic acționează lent:

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O \qquad E_0 = 1,15\ V$$

El oxidează sulful, selenul, fosforul, osmiul, paladiul, acizii clorhidric și iodhidric, bromura de potasiu:

$$H_2SeO_4 + 2HBr = H_2SeO_3 + Br_2 + H_2O$$

Hidrogenul sulfurat este oxidat de acidul selenic cu formare de sulf și selen, care sînt oxidați de acidul selenic în exces. Este redus de acidul sulfuros diluat și de acizii formic, malonic. Acidul selenic dizolvă argintul, aurul, paladiul, magneziul, zincul, cuprul și mercurul. Nu atacă platina. Reacționează cu fierul și sulfura de fier (II):

$$4H_2SeO_4 + 3Fe = 3FeSeO_4 + Se + 4H_2O$$

$$4H_2SeO_4 + 3FeS = 3FeSeO_4 + Se + 3S + 4H_2O$$

Cu anhidrida molibdenică s-a obținut compusul $MoO_3 . SeO_3$, al cărui hidrat constituie acidul selenatomolibdenic $H_2(MoO_3 . SeO_4)$, cu acidul titanic se obține $TiO_2 . SeO_3 . H_2O$ și $2TiO_2 . SeO_2 . H_2O$, cu acidul cromic acidul cromoselenic $H_2(CrO_3 . SeO_4)$, cu hidroxidul sau azotatul de uraniu acizi selenatouranici $H_2[UO_3 . SeO_4] . 2H_2O$, $H_6[UO_4(SeO_4)_2] . 2H_2O$. Anionul selenat poate funcționa ca ligand în unele combinații complexe, ca de exemplu $[(Crpn_3)(SeO_4)_4]^{5-}$, $[(Co_2en_6)(SeO_4)_4]^{2-}$ etc. (pn fiind propilendiamina, iar en-etilendiamina).

Acidul selenic este un oxidant mai puternic decît acidul sulfuric. Acționează ca atare asupra substanțelor organice carbonizîndu-le. Acidul selenic este foarte greu de deshidratat, întrucît pe măsura pierderii apei de constituție pierde și oxigen. Acidul selenic dizolvă sulful la 63°C, cu formarea unei soluții albastru-indigo de selenotrioxid de sulf, probabil $SeSO_3$ dizolvă telurul cu culoare roșie, selenul cu culoare verde. Dizolvă tetraoxidul de diazot formînd cristale de selenat acid de nitrozil $NOHSeO_4$.

Selenații. Sărurile acidului selenic au formula generală M'_2SeO_4. Ele se obțin prin neutralizarea acidului selenic cu hidroxid. Selenații alcalini și de bariu se obțin prin oxidarea seleniților corespunzători la 700—875°C. Acidul selenic dizolvă multe metale cu formare de selenați, adesea reducîndu-se. S-au putut obține selenați alcalini și pe cale uscată prin topirea selenului cu azotat de potasiu sau cu peroxid de sodiu. Selenații se mai obțin prin oxidarea seleniților cu clor sau pe cale electrolitică. Selenatul de sodiu se obține oxidînd electrolitic acidul selenos la acid selenic și neutralizînd soluția de carbonat de sodiu. Prin evaporarea și cristalizarea soluției se obține selenat de sodiu.

Selenații se aseamănă cu sulfații prin compoziție, proprietăți și adesea prin forma cristalină. De exemplu, selenatul de bariu este greu solubil în apă (1,87 mol/l. 10^4 la 25°C) ca și sulfatul de bariu. Prin încălzire, selenații se descompun mai ușor decît sulfații cedînd oxigen și trecînd în seleniți. Ionii selenat au o structură tetraedrică ca și ionii sulfat. Selenații sînt izomorfi cu sulfații corespunzători. Ca și aceștia formează alauni de formulă $M_2(SeO_4)_3 \cdot M'_2SeO_4 \cdot 24H_2O$ unde $M = Al$, Cr, Fe și $M' =$ $=$ metal alcalin, Tl(I), NH_4 sau un radical alchil amoniu. Ei cristalizează în sistemul cubic, formînd octaedre regulate. Fiind mai puțin stabili decît sulfații și cedînd ușor oxigen, selenații sînt oxidanți energici. Selenații sînt toxici.

Ei pot fi dozați iodometric printr-o metodă potențiometrică (R. Ripan și C. Drăgulescu — 1943). Selenatul de argint este puțin solubil și servește la dozarea gravimetrică (R. Ripan — 1942). Acidul selenic poate fi titrat cu azotat de plumb (R. Ripan-Tilici — 1938). Au fost puse la punct metode de dozare în prezența acidului selenos și selenic prin reducere la selen (H. Bode și H. D. Stemmer — 1957).

Acidul peroxidiselenic $H_2Se_2O_8$. Prin electroliza unei soluții de acid selenic cu selenat de potasiu L. M. Dennis și O. W. Brown (1901) au obținut la anod un depozit alb ce conține peroxodiselenat de potasiu, experiență care nu a putut fi repetată. R. R. G. Worsley și H. B. Baker (1923) au arătat că acidul peroxodiselenic se formează prin acțiunea apei oxigenate asupra unui amestec de trioxid de selen și acid clorosulfonic.

Combinații sulfoselenate. Analogia compușilor selenului cu cei ai sulfului merge atît de departe încît este posibilă o înlocuire reciprocă a sulfului cu selenul. Se cunosc astăzi un mare număr de derivați micști.

Trioxidul tioselenic $SeSO_3$ se obţine prin dizolvarea selenului în acid sulfuric fumans sau în trioxid de sulf topit. Se formează o substanţă verde cristalină foarte instabilă.

Se cunosc sărurile acidului selenosulfuric H_2SSeO_3 analoge acidului tiosulfuric. Sarea de potasiu se obţine cînd se dizolvă selenul într-o soluţie de sulfit de potasiu sub forma unor cristale incolore.

Dacă se dizolvă selenul într-o soluţie de sulfit de potasiu ce conţine puţin sulfit acid de potasiu şi selenosulfitul de mai sus se obţine selenotritionatul de potasiu $K_2S_2SeO_6$. Se cunoaşte şi selenopentationatul de sodiu $Na_2S_4SeO_6$. În diagrama $H_2SeO_4-SO_3$ s-au pus în evidenţă compuşii H_2SeSO_7 şi $H_2SeS_2O_{10}$.

COMBINAŢII OXIHALOGENATE ALE SELENULUI

Se cunosc următoarele oxihalogenuri ale selenului: oxidiflorura $SeOF_2$, dioxidifluorura SeO_2F_2, oxihexafluorura de selen $SeOF_6$, peroxidul de dipentafluorodiselen $F_5SeO-OSeF_5$, oxidiclorura $SeOCl_2$ şi oxidibromura $SeOBr_2$. Nu se cunosc compuşi cu iodul. Stabilitatea oxihalogenurilor scade în seria $SeOF_2 > SeOCl_2 > SeOBr_2$ (tabelul 76).

Tabelul 76. **Proprietăţile fizice ale oxihalogenurilor selenului**

Oxihalogenura	Punctul de topire, °C	Punctul de fierbere, °C	Densitatea
$SeOF_2$	15	126	2,80 (21,5 °C)
$SeOCl_2$	10,9	177	2,42 (22 °C)
$SeOBr_2$	41,7	—	3,38 (50 °C)
SeO_2F_2	−99,5	−8,4	3,05 (−73 °C)
$SeOF_6$	−54	−29	
$Se_2O_2F_{10}$	−62,8	76,3	

Oxidifluorura de selen $SeOF_2$. Se prepară distilînd într-un vas de platină un amestec de oxidiclorură de selen şi fluorură de argint, sau prin distilarea acidului fluorhidric pe dioxid de selen (E. B. R. Prideaux şi C. B. Cox — 1928). Se mai formează în reacţiile dintre trifluorura de clor şi dioxid de selen sau între oxidiclorura de selen şi acid clorhidric anhidru sau prin acţiunea fluorului asupra dioxidului de selen.

Oxidifluorura de selen este un lichid incolor, care fumegă la aer, cu miros de ozon. Fierbe la 124°C şi se topeşte la 4,6°C. Are densitatea 2,67. Oxidifluorura de selen dizolvă sulful cu o culoare brună şi selenul cu o culoare verde. Este descompusă de apă. Aprinde fosforul, atacă sticla şi siliciul :

$$2SeOF_2 + SiO_2 = 2SeO_2 + SiF_4$$

Dioxidifluorura de selen SeO_2F_2. Se obține prin acțiunea acidului fluorosulfonic HSO_3F asupra selenatului de bariu uscat și pur la 50°C (A. Engelbrecht, A. Aignesberger și E. Hayek — 1957). Se purifică prin distilare. Se mai obține prin acțiunea trifluorurii de antimoniu în exces asupra trioxidului de selen (Jereschkewitz — 1957).

Dioxidifluorura de selen este un gaz incolor ce se solidifică la — 99,5°C și se lichefiază la — 8,4°C. Cu apa formează acid selenic și acid fluoroselenic $HSeO_3F$. Nu atacă fierul, cuprul. Este redusă de amoniac la selen roșu. Este foarte solubilă în acid fluorosulfonic :

$$SeO_2F_2 + HSO_3F = HSeO_2F_2^+ + SO_3F^-$$

Oxihexafluorura de selen. În reacția dintre fluor și dioxidul de selen s-au pus în evidență printre alții și compușii $SeOF_6$, $Se_2O_2F_{10}$, $Se_3O_2F_{14}$ (G. Mitra și G. H. Cady — 1959). Dacă se utilizează fluor diluat cu azot la 60—90°C apar compușii de mai sus amestecați cu hexafluorura de selen. Este un lichid la temperatura ordinară cu miros iritant care se solidifică la — 54°C. Spectrul de masă indică diferiți ioni Se^+, SeF^+, Se_2F^+, SeF_3^+, SeF_5^+, $SeOF^+$ și $SeOF_2^+$.

Peroxidul de dipentafluorodiselen $F_5SeO—OSeF_5$. Se obține în reacția menționată mai sus alături de oxihexafluorura de selen sau prin fluorurarea oxidiclorurii de selen la 75°C (G. Mitra și G. H. Cady — 1959).

Este un lichid care fierbe la 76,3°C și se solidifică la — 62,8°C. Spectrul de masă arată prezența ionilor furnizați de oxihexafluorura de selen și ionii SeF_4^+ și $SeOF_3^+$. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară indică echivalența a zece atomi de fluor de unde rezultă formula $F_5SeO—OSeF_5$.

Oxidiclorura de selen $SeOCl_2$. A fost descoperită de R. Weber în anul 1859, care a obținut-o prin acțiunea aerului umed asupra tetraclorurii de selen. În tub închis la 200°C sau în tetraclorură de carbon se poate realiza reacția :

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2$$

Se obține anhidră prin acțiunea clorului uscat asupra selenului topit sau a dioxidului. Prin hidroliza tetraclorurii de selen se obține de asemenea oxidiclorură. V. Lenher (1920—1923) a mai propus încălzirea $SeO_2 \cdot 2HCl$ cu acid sulfuric, tratarea dioxidului de selen cu acid clorhidric și un agent deshidratant (G. B. L. Smith și J. Jackson — 1950) :

$$SeO_2 + 2HCl = SeO_2 \cdot 2HCl$$

$$SeO_2 \cdot 2HCl = SeOCl_2 + H_2O$$

Purificarea se poate obține prin distilare în curent de clor sau sub presiune redusă.

P r o p r i e t ă ț i   f i z i c e. Este un lichid incolor în stare pură, care fumegă la aer. Fierbe la 179,5°C și se topește la 10°C. Are densitatea 2,438 la 20°C. Constanta sa dielectrică este 49,2 la 20°C. Prezintă un moment de dipol electric mare (2,62 D). Spectrul vaporilor prezintă două benzi cu două limite la 315 și 260 mμ, ce corespund fotodisocierilor:

$$SeOCl_2 + h\nu_1 = SeO + 2Cl \qquad h\nu_1 = 90 \text{ kcal/mol}$$

$$SeOCl_2 + h\nu_2 \rightleftarrows SeCl_2 + O \qquad h\nu_2 = 114 \text{ kcal/mol}$$

Analiza spectrului Raman este compatibilă cu o structură piramidală neregulată. Oxidiclorura de selen poate fi electrolizată, ceea ce se explică prin disocierea (V. G u t m a n n — 1956):

$$2SeOCl_2 \rightleftarrows SeOCl^+ + SeOCl_3^-$$

Este un dizolvant bun pentru o serie de cloruri ca $AsCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SnCl_4$. În acest dizolvant, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ se comportă ca acizi Lewis; C_5H_5N, KCl, R_4NCl ca baze, iar $ZrCl_4$ este amfoter (G. J a n d e r — 1945, H. A. P r a y — 1956 și V. G u t m a n n — 1956). Prin spectrul Raman s-a dovedit că $SeCl_4 . AlCl_3$ trebuie descrisă ca $SeCl_3^+AlCl_4^-$ (A. E. v a n A r k e l — 1956). Conductibilitatea electrică specifică mică a oxidiclorurii de selen (2.10^{-5} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ la 25°C) sugerează (G. B. L. S m i t h — 1938) o autoionizare probabilă $[SeOCl . SeOCl_2]^+SeCl^-$. Formează o serie de compuși de adiție: $RbCl \cdot SeOCl_2$, $KCl \cdot SeOCl_2$, $TiCl_4 \cdot 2SeOCl_2$, $SnCl_4 \cdot 2SeOCl_2$ etc. Este miscibilă în toate proporțiile cu $AsCl_3$, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6.

P r o p r i e t ă ț i   c h i m i c e. Oxidiclorura de selen se descompune prin distilare conform reacțiilor:

$$2SeOCl_2 \rightleftarrows SeO_2 + SeCl_4$$

$$2SeCl_4 \rightleftarrows Se_2Cl_2 + 3Cl_2$$

$$2Se_2Cl_2 \rightleftarrows SeCl_4 + 3Se$$

$$4SeOCl_2 \rightleftarrows Se_2Cl_2 + 2SeO_2 + 3Cl_2$$

Reacționează cu apa formînd acid selenos și acid clorhidric:

$$SeOCl_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HCl$$

Atacă metalele formînd o clorură metalică și diclorură de diselen. Reacționează cu cuprul:

$$3Cu + 4SeOCl_2 = 3CuCl_2 + 2SeO_2 + Se_2Cl_2$$

$$CuCl_2 + 2SeO_2 = CuSeO_3 + SeOCl_2$$

Reacționează cu oxidul de cupru și cu dioxidul de plumb conform reacțiilor:

$$CuO + SeOCl_2 = CuCl_2 + SeO_2$$

$$PbO_2 + 2SeOCl_2 = PbCl_4 + 2SeO_2$$

Cu oxitriclorura și triclorura de fosfor au loc reacțiile :

$$3PCl_3 + 3SeOCl_2 = Se_2Cl_2 + SeCl_4 + 3POCl_3$$

$$2POCl_3 + 3SeOCl_2 = 3SeCl_4 + P_2O_5$$

Oxidiclorura de selen oxidează tetraclorura de carbon în fosgen, reacționează cu acidul iodic și pentaoxidul de diiod cu formare de clor și clorură de iod, cu bromatul de potasiu cu formare de brom și clor. Oxidiclorura de selen dizolvă As_2O_3, V_2O_5, MoO_3 și TeO_2. În soluție sulfurică dizolvă pentaoxidul de diniobiu și nu dizolvă oxidul respectiv de tantal. Cu trioxidul de sulf formează un lichid reactiv care dizolvă oxizii de aluminiu, crom și pămînturi rare. Atacă sulfurile (As, Sb, Cd, FeS_2, FeS, As_4S_4) și carbonații alcalino-pămîntoși, de zinc, plumb, nichel, cobalt. Reacționează cu amoniacul conform reacției :

$$6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3SeO_2 + 2N_2 + 3Se + 12NH_4Cl$$

Atacă cauciucul, bachelita, gumele, rășinile, lacurile, celuloidul. Permite separarea hidrocarburilor saturate de cele nesaturate. Peliculele de oxidiclorură de selen protejează obiectele de ardere. Este toxic și vezicant.

Hidratul oxidiclorurii de selen $SeOCl_2 \cdot H_2O$ sau $SeO_2 \cdot 2HCl$. Prin acțiunea acidului clorhidric anhidru asupra dioxidului de selen anhidru se formează compusul $SeO_2 \cdot 2HCl$ (A. Ditte — 1877). Compusul poate fi purificat prin distilare (P. L. Robinson și T. W. Parker — 1928).

Este un lichid gălbui care se disociază la 94°C, fierbe la 174°C și se solidifică la — 100°C. Pe baza parachorului i s-a atribuit formula $Se(OH)_2Cl_2$. Se poate formula și ca hidrat, $SeOCl_2 \cdot H_2O$, deoarece pierde apa de cristalizare. J. Jackson și G. B. L. Smith (1940) au postulat existența a două forme tautomere :

$$H_2SeO_2Cl_2 \rightleftarrows (SeOClH_2O).Cl$$

Hidratul oxidiclorurii de selen dizolvă clorul, bromul și iodul. Oxidează sulful și fosforul. Atacă mercurul, magneziul și stibiul. Aceiași autori citați au preparat și compusul $SeO_2 \cdot 4HCl$.

Oxidibromura de selen $SeOBr_2$. Schneider (1866) topind un amestec de dioxid de selen și tetrabromură de selen a obținut oxidibromura de selen. Se mai poate obține distilînd oxidiclorura de selen prezența bromurii de sodiu (R. Glauser — 1913) sau prin acțiunea bromului asupra unui amestec de selen și dioxid de selen la 0°C (V. Lenher — 1922).

Este o substanță solidă, oranj, care se topește la 41,7°C și fierbe cu descompunere la 217°C și 740 mm Hg. Este solubilă în disulfură de carbon, benzen, xilen și acid sulfuric. Hidrolizează cu formare de acid selenos și acid bromhidric :

$$SeOBr_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HBr$$

Se descompune prin încălzire :

$$2SeOBr_2 = SeO_2 + SeBr_4$$

Oxidibromura de selen dizolvă clorul și iodul, atacă sulful, selenul și telurul, aprinde fosforul. Atacă ușor metalele cu formare de bromuri metalice și bromură de diselen. Reacționează cu oxizi și carbonați. Dizolvă bachelita, gumele, rășinile, asfaltul, bitumul și nu atacă celuloza.

Hidratul oxidibromurii de selen $SeO_2 . 2HBr$ sau $SeOBr_2 . H_2O$. A fost preparat prin acțiunea acidului bromhidric anhidru asupra dioxidului de selen (C. W. Muehlberger și V. Lenher — 1925). Sub 30°C se formează compusul $SeO_2 . 4HBr$ și peste această temperatură $SeO_2 . 2HBr$.

Este un lichid roșu-brun, cu densitatea 3,077 la 22°C. Se descompune la 115° C. Și în acest caz J. Jackson și G. B. L. Smith (1940) au admis două forme tautomere:

$$H_2SeO_2Br_2 \rightleftarrows (SeOBrH_2O)Br$$

Sulfurile de selen. J. J. Berzelius (1830) a pretins că a preparat disulfura de diselen prin topirea elementelor și prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra acidului selenos. Alți autori au considerat că este vorba de un amestc de SeS_2 și Se_2S. Fou (1909) a atribuit formula Se_2S_3 compusului rezultat prin topire. Pe baza măsurătorilor magnetice, S. S. Bhatnagar și Lal Kapur (1934) consideră că este vorba de o combinație cu o compoziție mai complicată Se_xS_y. Diagrama de topire a sistemului arată că elementele sînt total miscibile și formează soluții solide (L. Losana — 1923). Totuși B. W. Nordlander (1927) a preparat SeS_2 prin reacția între hidrogenul sulfurat și acid selenos, în prezența triclorurii de aluminiu sau a diclorurii de bariu. R. Boudet (1955) a obținut în reacția dintre un mol de dioxid de selen și doi moli de N-benziltioamidă în alcool un reziduu roșu, care spălat cu disulfură de carbon corespunde formulei SeS_3. Alte combinații cu sulful sînt: diclorură de selenosulfoniu $Se{=}SCl_2$, diclorura de sulfoselen $S{=}SeCl_2$, sulfotrioxidul de selen $SeSO_3$, sulfatul de selenil SeO_2SO_3, acidul selenosulfuric H_2SeSO_3, acidul selenisulfuric $H_2(SeO_4SO_3)$ etc. Se cunosc și selenofosfine, de exemplu: $SeP(C_6H_5)_3$ care formează combinații complexe: $PdCl_2 . 2(C_6H_5)_3PSe$ și $SnCl_4 . 2(C_6H_5)_3PSe$.

COMBINAȚII ORGANICE ALE SELENULUI

Există un număr mare de combinații organice cu selen. Selenul poate avea rolul oxigenului în combinațiile organice T. W. Campbel și G. M. Coppinger — 1952). În cele ce urmează se indică numai cîteva clase care conțin funcțiuni cu selen, în mod cu totul succint, întrucît domeniul și metodele de cercetare sînt caracteristice chimiei organice. S-au preparat selenoli alifatici și aromatici:

$$RX + SeH^- = RSeH + X^-$$

$$RMgX + Se = RSeMgX \xrightarrow{HX} RSeH + MgX_2$$

Se cunosc selenuri sau selenoeteri, care se prepară, de exemplu, astfel:

$$RSeNa + R'Br = NaBr + RSeR'$$

$$RMgCl + R'SeCl = MgCl_2 + R'SeR$$

Selenura de metil formează complecşi : $2(CH_3)_2Se \cdot PtCl_4$, $2(CH_3)_2Se \cdot PdX_2$, $2(CH_3)_2Se \cdot PtCl_2$ şi o serie de compuşi în care selenul este atomul donor : $(CH_3)_2 \cdot SeBH_3$, $(CH_3)_2 \cdot SeBF_3$, $(CH_3)_2Se \cdot Al(CH_3)_3$ etc. Au fost preparate săruri de selenoniu prin reacţii de tipul :

$$(C_6H_5)_2 SeCl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3Se^+Cl^- + HCl$$

Se cunosc mono, di şi trihalogenuri. De exemplu s-au realizat reacţii de felul următor :

$$C_6H_5SeH + Br_2 = HBr + C_6H_5SeBr$$

$$ArSeCN + Br_2 = ArSeBr + CNBr$$

Se cunosc diselenuri alifatice, aromatice şi mixte preparate prin reacţii ca :

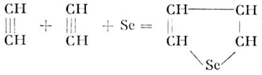
$$2RCl + Na_2Se_2 = 2NaCl + R_2Se_2$$

De asemenea se cunosc selenocianaţi, selenoxizi R_2SeO, R_2SeO_2, selenoaldehide şi selenocetone.

S-a preparat şi un număr de heterocicluri în care intervine selen. S-a obţinut şi un clatrat fenol-acid selenhidric (M. von Stackelberg — 1955).

În interiorul fiecărui gol format din douăsprezece molecule C_6H_5OH se formează un gol în care intră o moleculă de acid selenhidric. Există şi alte goluri mai mari în care intră trei sau patru molecule de acid selenhidric.

Compuşi heterociclici ai selenului. Dintre multiplele exemple se menţionează selenofenul omolog al tiofenului. Se obţine în mod analog prin acţiunea selenului asupra acetilenei la 400°C :



Există de asemenea un selenazol. Molecula de selen constă din opt atomi care sînt legaţi ciclic între ei.

TELURUL

Simbol : Te ; $Z = 52$, Masă atomică : 127,60

Telurul a fost descoperit de V. Ruprecht (1782) (care l-a confundat cu antimoniul), de von Reichenstein (care l-a confundat cu bismutul) şi de F. J. Müller (1783) într-un mineral din

Transilvania (Fața Băii). Faptul a fost confirmat de T. Bergmann (1785). Numele i-a fost dat de M. H. Klaproth (1798) care l-a numit telur (*tellus* în latină — pămînt). După multe discuții s-a arătat că locul lui în sistem este înaintea iodului deși are masa atomică mai mare.

Starea naturală. Telurul nu a fost găsit în soare și stele. Se găsește puțin în meteoriți. Are tendința de a se concentra în minerale independente (V. V. Scerbina — 1947). Este de cinci ori mai puțin abundent decît aurul. S-a dat chiar un procent de 10^{-5}—10^{-6}% greut. Se găsește nativ sub formă de cristale romboedrice albe sau uneori colorate și amestecate cu cuarț, pirită și minereuri telurifere (România, Japonia, America de Nord, Australia, Canada, Caucaz). În stare nativă se găsește la Fața Băii, Săcărîmb, Tecărău, Baia de Arieș și Stîrnija.

Telurul se găsește frecvent sub formă de telururi și sulfotelururi. Cele mai importante sînt tetradimita Bi_2Te_2S și telurobismutita Bi_2Te_3, ambele romboedrice. Alte telururi sînt : wehrlita Bi_2Te_2, joseita Bi_3TeS, grunlingita Bi_4TeS_3, stutzita Ag_4Te, hessita Ag_2Te, empresita $AgTe$, calaverita $AuTe_2$. Se cunosc un număr de telururi mixte de aur și argint : petzita Ag_3AuTe_2, muthmannita (Ag, Au) Te, krennerita (Au, Ag) Te_2 și silvanita (Ag, Au) Te_2. Nagyagita are o compoziție mai complexă $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$.

Se cunosc și compuși minerali oxigenați ai telurului : telurina TeO_2, magnolita Hg_2TeO_4 și ferotelurita $FeTeO_4$.

Telurul se găsește în noroaiele de rafinare a cuprului, metalelor rare sau nobile, în camerele de desprăfuire a gazelor de la prăjirea piritelor, în nămolul camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric din pirite telurifere, în uzinele de prelucrare a minereurilor de aur și argint.

Obținere. Altădată telurul s-a obținut din minereuri. Astăzi se obține din reziduurile amintite mai sus. Telurul se transformă într-un telurit sau telurat care se reduce la telur (cu H_2Se de exemplu), sau se transformă în dioxid de telur care se poate reduce la telur cu carbon. Alte metode preconizează o transformare în telurură alcalină care se oxidează la telur cu oxigenul din aer.

Nămolurile anodice de la rafinarea cuprului conțin selen, telur și metale prețioase. Acestea se dizolvă în acid clorhidric concentrat. Telurul și selenul se precipită cu hidrogen sulfurat și se purifică prin distilare în hidrogen (V. Lehner — 1899).

Nămolurile se pot prăji în prealabil cînd se elimină oxizii volatili și o parte din selen (ca Se și SeO_2). Ulterior, nămolul se tratează cu acid sulfuric pentru a îndepărta cuprul și argintul. Se spală cu apă și se îndepărtează cuprul și argintul ca sulfați. Telurul brut este topit apoi cu hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu amestecat sau nu cu azotat de sodiu pentru a-l transforma în telurit de sodiu care se extrage în apă. Apoi se aduce soluția la pH 6 cu acid sulfuric în prezența fluorurii de sodiu care evită formarea

unei suspensii coloidale de silice, cînd precipită dioxidul de telur (în aceste condiții SeO_2 este solubil) :

$$Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = TeO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

În această etapă, dioxidul de telur conține sulfat de plumb și silice.

Dioxidul de telur se dizolvă în acid clorhidric sau în amestec de clorură de sodiu și acid sulfuric și se reduce cu hidrogen sulfurat. Reducerea se poate face și cu cărbune de lemn la 800 — 900°C sau cu dioxid de sulf :

$$H_2TeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightleftharpoons Te + 2H_2SO_4$$

$$H_2TeO_3 + 2H_2S = Te + 2S + 3H_2O$$

$$H_2TeO_4 + 3H_2S = Te + 3S + 4H_2O$$

Telurul este antrenat de gaz și reținut de un filtru Cottrell.

Alt procedeu constă în tratarea nămolului cu acid sulfuric. Se prăjește apoi acest nămol. Selenul trece în selen (95%) sau dioxid de selen volatil care se prinde în instalații de filtrare și spălare. Cuprul trece în sulfat de cupru și se extrage în apă, iar telurul în reziduu. Se oxidează cu acid azotic la dioxidul de telur care se dizolvă în acid sulfuric, acid clorhidric sau hidroxizi și se procedează ca mai sus.

Din cenușile filtrelor Cottrell ale uzinelor de superfosfați, telurul se obține prin barbotare la 100°C cu clorat de potasiu în prezența acidului clorhidric. Acidul teluric trece, prin încălzire, în acid teluros, care este redus cu hidrogen sulfurat.

Sulful din Japonia conține telur care ajunge în camerele de plumb ca dioxid de telur ce este redus de dioxidul de sulf și înglobat în nămolul acestor camere. Nămolul este atacat cu carbonat de sodiu și cianură de potasiu, reluat cu apă la fierbere și prin barbotare cu hidrogen sulfurat în mediu acid se precipită „sulfura de telur", care este topită cu cianură și după reluare cu apă se precipită telurul cu un curent de aer (A. O p p e n h e i m — 1861).

Pentru obținerea telurului s-au utilizat minereurile de telururi de bismut, argint și aur. Din telurura de bismut (III) fin pulverizată amestecată cu puțin ulei se face o pastă cu carbonat de potasiu și „cremă de tartru". Prin calcinare în absența aerului, aceasta formează o telurură de potasiu care se reia cu apă lipsită de oxigen. Prin barbotarea unui curent de aer se precipită telurul :

$$K_2Te + H_2O + 1/2O_2 = Te + 2KOH$$

Petzita a fost topită cu un amestec de carbonat de sodiu anhidru și azotat de potasiu (în raport de 92 p. la 8 p.) și retopită de mai multe ori cu adaos de azotat de potasiu. La reluare cu apa pe fundul creuzetului rămîne aurul, argintul, plumbul și antimoniul. Soluția clorhidrică este redusă la telur cu fier pur. Telurul obținut prin procedeele de mai sus este impur. El conține TeO_2, Pb, Cu, Sb, As, Bi, Zn, Fe, Mn, Se, S, Ag, Au și alte impurități.

Telurul obținut din nămolul anodic de la rafinarea cuprului conține 98 — 99% telur.

Purificarea telurului. S-au utilizat următoarele metode de purificare a telurului : distilarea în curent de hidrogen sau în vid, cînd rămîn în reziduu fierul, manganul, aurul și cuprul ca telururi.

Telurul impur se poate dizolva într-un amestec de acid clorhidric și azotic. Ultimul se elimină prin evaporări repetate în acid clorhidric și soluția se reduce cu SO_2, $SnCl_2$, N_4H_4, NH_2OH, Mg, Al, Zn etc.

Telurul poate fi topit în atmosferă reducătoare cu cianură de potasiu. Amestecul care conține o telurură se reia cu apă și se precipită telurul cu un curent de aer (sulful și selenul rămîn în soluție).

Cu ajutorul acidului azotic (d—1,25) se precipită azotatul bazic $2TeO_2 \cdot HNO_3$, care prin calcinare trece în dioxid de telur. Pe același principiu se bazează utilizarea acidului sulfuric cînd se formează un sulfat bazic. Telurul aproape pur poate fi transformat în hidrogen telurat prin electroliza la 0°C a unei soluții sulfurice 15%. Gazul este descompus într-un tub de cuarț la 300°C și depozitul este topit într-un creuzet de cărbune în atmosferă de hidrogen.

Electrolizînd o soluție sulfurică ce conține dioxid de telur cu anod de telur și catod de plumb sau platină se obține telur pur. Electroliza dioxidului de telur se mai poate face în soluție de acid fluorhidric, (S. Skowronski și M. A. Mosher — 1932) sau în soluție de hidroxid de sodiu (A. J. Gaev, J. B. Golikov, K. M. Sur — 1940).

Se mai folosește pentru purificarea telurului volatilizarea fracționată a clorurilor sau bromurilor, precipitarea fracționată din soluția clorurilor (selenul nu precipită).

Proprietăți fizice. S-au făcut diferite încercări de a obține la telur forme alotrope ca la sulf și selen.

Deși rezistivitatea, efectul R. E. Hall și proprietățile termoelectrice în funcție de temperatură s-au interpretat în sensul existenței a două forme de telur, totuși se știe că variațiile sînt datorite proprietăților semiconductoare ale telurului, deoarece spectrul de difracție a razelor X nu le pune în evidență (H. B. Orndorff — 1944). Nici studiul densității nu a putut pune în evidență o alotropie dinamică. Curbele de răcire și încălzire au un punct de tranziție la 348°C. D. M. Bosé (1941) a indicat existența unei forme care nu este nici amorfă nici romboedrică.

Telurul obținut prin precipitare are formă aparent amorfă (D. M. Bosé și K. R. Rao — 1941). R. Suhrmann și W. Berndt (1940) au preparat telurul amorf sub forma unui film prin condensarea vaporilor de telur pe pereți răciți cu un curent de aer. Se pare că nu este vorba de două varietăți alotrope, ci de o stare de diviziune diferită a particulelor. Determinările crioscopice și ebulioscopice în diferiți dizolvanți (S, I_2, H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, Hg, $HgCl_2$) nu sînt concludente în privința mărimii moleculei de telur, deoarece acesta reacționează cu dizolvanții menționați.

Telurul se topește la 450°C. Temperatura de topire scade foarte puțin cînd presiunea crește. Telurul distilă la 989,8°C, cum rezultă din extrapolarea curbei presiunii de vapori. Tempeartura critică este 1987°C.

Telurul „cristalin" este romboedric și se poate prezenta sub două forme enantiomorfe (A. J. Bradley—1924). Atomii formează lanțuri în spirală în jurul axei ternare. Distanța dintre doi atomi din lanț este 2,86 Å, iar între doi atomi vecini din lanțuri 3,74 Å și unghiul $\widehat{Te\text{-}Te\text{-}Te} = 102°$. Legătura între atomii din lanț este covalentă iar între atomii din lanțuri diferite este metalică și prin forțe van der Waals. Structura telurului este dată în fig. 173. Densitatea telurului cristalin variază între 6,20 și 6,30, probabil cu frecvența incluziunilor gazoase. Telurul „amorf" are densitatea 5,85—6,15. Duritatea telurului în scara Mohs este 2,3. În stare pură telurul este gri. Pături fine de telur sînt roșii-brune, vaporii sînt galbeni. Telurul prezintă fenomenul de dicroism.

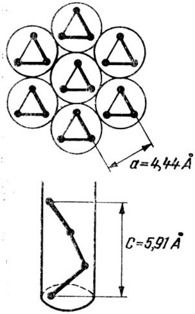


Fig. 173

Fotoconductivitatea telurului este mică la temperatura camerei și mare la temperaturi joase. Telurul nu este totuși un adevărat metal, conductibilitatea sa electrică fiind mică. Măsurătorile de rezistivitate sînt sensibile la impurități, deoarece telurul este un semiconductor intrinsec la temperatură înaltă. Lărgimea benzii de energie interzisă situată între banda total ocupată de electroni (plină) și cea de conducție este circa 0,34 eV, și variază cu dilatarea rețelei și a vibrațiilor termice cu temperatura (T. Fukuroi—1951). La temperaturi mai joase telurul se comportă ca un semiconductor extrinsec sau de impurități. Banda de conducție este goală și proprietățile electrice se datoresc golurilor pozitive în banda plină, este deci un semiconductor de tip *p*. La concentrații mici ale impurităților (sub 10^{17} purtători pe cm^3) este semiconductor de tip *p* (pînă la —40°C) apoi de tip *n* (pînă la 230°C), după care devine din nou de tip *p*. Aceste temperaturi depind de impurități. Mobilitatea golurilor este $6{,}1 \cdot 10^6 T^{-3/2}$ $cm^2/V \cdot s$ și a electronilor $2{,}1 \cdot 10^6 T^{-1/2}$ $cm^2/V \cdot s$ (S. Tanuma—1955.) Adaosul de antimoniu face să scadă rezistivitatea. Proprietățile electrice s-au determinat pe monocristale. Sensibilitatea unei celule fotoelectrice cu telur este mică. Nu este bun conducător de căldură. Telurul este diamagnetic. Telurul este insolubil în sulfură de carbon și alți dizolvanți.

Studiul cu raze X al telurului lichid arată că există lanțuri ca și în solid. La temperaturi joase, vaporii de telur sînt diatomici ca și în cazul oxigenului și sulfului. Starea fundamentală a moleculei este $^3\Sigma_g$. Legătura între cei doi atomi este formată din o legătură σ și două legături π de

trei electroni (L. P a u l i n g — 1954). Molecula trebuie să fie paramagnetică. Lungimea legăturii este 2,59 Å. Măsurători de densitate de vapori au permis studiul echilibrului (tabelul 77) : $Te_2 \rightleftarrows 2Te$.

Energia de disociere a moleculei este 52,4 kcal. Disocierea termică a moleculelor elementelor din această grupă se face din ce în ce mai ușor. S-au studiat spectrele de bandă ale telurului. Raza atomului liber este 1,22 Å, raza covalentă 1,37 Å și raza ionului Te^{2-} este 2,21 Å. Electronegativitatea sa este 2,1.

Tabelul 77. **Disocierea moleculei Te_2**

T, °K	α, % (1 atm)
1000	0,028
1250	0,44
1500	2,74
1750	10,2
2000	27,0
2250	52,3
2500	75,7

Potențialul normal al reacției :

$$Te + 2e = Te^{2-}$$

este $E^0_{298,1} = -0,913$ V. Forța electromotoare a pilei :

$$Te(s) + TeO_2(s) \,|\, HClO_4(0,1029\ M) \,|\, H_2(1\ atm)$$

este aceeași (0,528 V) cu telur amorf sau cristalin, ceea ce arată că telurul amorf nu diferă de cel cristalizat. Electrodul de telur a fost propus pentru determinări de *p*H (O. T o m i c e k — 1936). Ionul Te^{2-} prezintă o undă anodică de oxidare la telur elementar cu potențialul de semitreaptă $E_{1/2} = -0,08$ V. Ionul Te^{4+} în mediu alcalin posedă o singură undă datorită reacției :

$$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 6e = Te^{2-} + 6HO^-$$

Acidul teluric dă și el unde bine formate. Reducerea are loc pînă la Te^{2-}.

Astăzi se cunosc izotopii : ^{120}Te(0,091), ^{122}Te(2,49), ^{123}Te(0,89), ^{124}Te(4,63), ^{125}Te(7,01), ^{126}Te(18,72), ^{128}Te (31,72) și ^{130}Te(34,46). Unii izotopi sînt radioactivi. Izotopii cu masă impară sînt cunoscuți sub două forme izomere.

Telurul coloidal. Telurul coloidal se prepară pe cale chimică sau electrică în prezență de protectori din cauza instabilității. Purificarea se face prin dializă.

Se poate obține telur coloidal reducînd o soluție clorhidrică de dioxid de telur cu o soluție saturată de dioxid de sulf, cînd se formează o colorație albastră sau violetă.

Prin electroliza unei săruri de telur dizolvată în soluție de albumină, amidon sau gelatină, cu anod de platină și catod de cărbune, siliciu, selen sau arsen și o membrană semipermeabilă pentru a separa cele două compartimente se obțin soli de telur.

Prin descărcări electrice obscure într-o suspensie fină de telurit de sodiu în apă sau alcool se obțin, după filtrare, hidrosoli stabili sau alcoolsoli instabili de culoare violetă-neagră.

Acidul teluros se poate reduce cu clorhidrat de fenilhidrază, teluritul de amoniu cu acid hipofosforos, teluritul de sodiu cu hidrazină sau hidro-

xilamină în prezență de acid protalbinic sau lisalbinic, acidul teluric cu glucoză etc. În ultimul caz, solul este foarte stabil, brun și încărcat negativ.

Culoarea soluțiilor coloidale de telur variază dela albastru la brun, pe măsură ce scade dimensiunea particulelor.

Proprietăți chimice. Telurul are proprietăți chimice asemănătoare sulfului și selenului. Este un reducător. Prezintă un caracter mai electronegativ, care se manifestă în faptul că dioxidul de telur este amfoter, acidul telurhidric este mai instabil, clorurile topite conduc curentul electric și formează aliaje cu metalele. Numărul de coordinație al telurului este șase (TeF_6, H_6TeO_6) corespunzător treptei maxime de oxidare. Nu există telurați dubli analogi sulfaților și selenaților seriei magneziene. Prezintă treptele de oxidare : -2, 0, $+4$ și $+6$.

Telurul are o mare afinitate pentru oxigen, halogeni și metale și o afinitate mai slabă pentru alte nemetale.

Hidrogenul se combină cu telurul la temperatură înaltă cu formare de H_2Te. Cu fluorul se combină cu violență formînd un amestec de hexafluorură, tetrafluorură și Te_2F_{10}, iar cu clorul la $-80°C$ formează di și tetraclorură de telur. Telurul formează compuși cu bromul și iodul : $TeBr_4$, TeI_2 și TeI_4.

Telurul se oxidează în aer la dioxid de telur, mai ales la cald. În oxigen arde cu o flacără albastră-verde. Ozonul umed îl oxidează la acid teluric. Telurul are rol de combustibil alături de oxigen, clor, brom și iod ca și sulful și selenul.

Cu selenul formează soluții solide. În tub închis la 320°C formează cu fosforul alb fosfura Te_3P_2.

Telurul formează cu diferiții derivați ai clorului (S_2Cl_2, SCl_2, $SOCl_2$. SO_2Cl_2) diclorură sau tetraclorură :

$$Te + S_2Cl_2 = TeCl_2 + 2S$$

Cu fosgenul se formează diclorură iar cu oxidiclorura de selen se formează tetraclorura de telur. Reacționează cu un exces de pentaclorură sau pentabromură de fosfor formînd în tub închis la 100°C clorură și bromură de telur, iar cu tetraiodura de difosfor formează fosfor alb și tetraiodură de telur. Apa de clor în exces oxidează telurul la acid teluric.

Telurul proaspăt precipitat este atacat de apă la 50°C cu formare de dioxid de telur și hidrogen. Apa oxigenată oxidează telurul la acid teluric. Reacționează cu oxidul de carbon formînd telur-carbonilul TeCO iar cu dioxid de carbon ia 400°C are loc reacția :

$$2CO_2 + Te \rightleftharpoons TeO_2 + 2CO$$

Prin dizolvare în acid sulfuric concentrat soluția se colorează în roșu cu formarea sulfotrioxidului de telur :

$$Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O$$

Prin diluarea soluției are loc descompunerea substanței cu separare de telur elementar sub formă de praf negru. Se dizolvă și în acidul clorosulfonic formînd același compus :

$$Te + HSO_3Cl = TeSO_3 + HCl$$

Prin evaporarea soluției se formează un sulfat bazic $SO_3.2TeO_2$ iar la temperatură înaltă se formează dioxid de telur și dioxid de sulf. Acidul azotic atacă telurul cu formarea unui azotat bazic sau dioxid de telur. Telurul se dizolvă în hidroxizi cu formare de telururi și teluriți :

$$3Te + 6KOH \underset{\text{răcire}}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftarrows}} 2K_2Te + K_2TeO_3 + 3H_2O$$

În prezența amoniacului lichid, telurul deplasează plumbul, bismutul, zincul, antimoniul, arsenul și selenul din combinațiile lor :

$$4Te + K_2Se_5 \rightleftarrows 5Se + K_2Te_4$$

Peroxidul de sodiu oxidează telurul în telurat de sodiu. Cu oxidul de mercur (II) se formează acid teluros, teluric și mercur. Telurul acționează asupra cloraților, formînd la 100°C oxigen și clor, iar la 60°C mai apare și dioxid de clor. Descompune cu violență iodatul de argint.

Clorura mercurică este redusă de telur la clorură de mercur (I), sărurile de aur (III) la aur metalic și cele de argint la telurură de argint Ag_2Te.

Telurul reacționează cu tetraclorură de carbon, cloroform, dicloretan în tub închis la 250°C formînd tetraclorură de telur. În aceleași condiții iodoformul formează tetraiodură de telur.

Proprietăți fiziologice. Telurul ca și compușii săi sînt toxici cînd sînt introduși în organism pe cale bucală sau prin inhalarea vaporilor. Simptomele sînt : somnolență, suprimarea salivării, uscarea gurii, vomitări, miros de dimetiltelur în respirație, micșorarea sucului gastric. Pilocarpina și injecțiile cu 2, 3—dimercapto—propanolul sînt antidot. El se elimină prin transpirație, respirație, urină și materii fecale, care au un miros de usturoi. Doza permisă în aer este 0,01—0,1 mg/m³. Acționează asupra bacteriilor. Teluriții și telurații distrug bacilii difterici.

Recunoaștere și determinare. Încălzite pe bagheta de oxid de magneziu, combinațiile telurului se reduc la telur elementar care poate fi prins pe fundul unei capsule mici. Reducerea teluriților și teluraților cu clorură de staniu (II), dioxid de sulf, zinc, aluminiu, magneziu, triclorură de titan, hipofosfit de sodiu sau potasiu și sulfat de hidrazină, la telur elementar a fost utilizată pentru determinarea telurului. Cu acidul sulfuric fumans, telurul formează o colorație roșie datorită combinației $TeSO_3$. Adăugînd zinc acestei soluții se formează hidrogen telurat care intervine în reacția :

$$TeO_2 + 2H_2Te + 3H_2SO_4 = 3TeSO_3 + 5H_2O$$

Combinațiile telurului tetravalent formează o colorație galbenă cu ureea și una albastră-violet în mediu acid cu antrachinon-l-azo-4-dimetilanilină (sensibilitate 0,006 γ telur). Acidul teluric și telurații formează cu azotatul de mercur (I), telurat de mercur (I) galben. Spectroscopic se pot recunoaște 0,05 γ/cm³ soluție.

Telurul se dizolvă în soluția de sulfat de sodiu amoniacală formînd tetratiotelurat (VI), de sodiu care este redus la fierbere cu sulfit de sodiu. Reacția permite separarea metalelor grele :

$$Na_2TeS_4 + 3Na_2SO_3 = 3Na_2S_2O_3 + Na_2S + Te$$

Poate fi cîntărit ca TeO_2, $[(C_6H_5)_4As]_2[TeCl_6]$, TeI_4 și $[Cr(NH_3)_6]_2(H_4TeO_6)_3$. Dintre reacțiile de oxido-reducere se amintesc cele cu dicromat, permanganat, iodat, clorură de staniu (II), clorură de titan (III) și acid bromhidric :

$$3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3TeO_3 + 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O$$

$$2KMnO_4 + 3H_2TeO_3 + H_2O = 3H_2TeO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$$

$$H_2TeO_4 + 2HBr = Br_2 + H_2TeO_3 + H_2O$$

Telurul poate fi determinat electrolitic, spectrografic, polarografic.

Intrebuințări. În cantități mici ($<0,1\ \%$) telurul transformă fonta cenușie în fontă albă. Suprafața acesteia este foarte dură și se folosește la fabricarea arborilor de transmisie, a pinioanelor roților de vagoane. Fierul care conține cantități mici de telur este rezistent la acțiunea corozivă a acizilor clorhidric, fluorhidric, sulfuric, a clorului etc. Plumbul cu 0,1—0,5 % Te este mai puțin corosiv și are suprafață mai fină. Se formează un film de telurură de plumb. Atacul cu acid sulfuric este de circa 10 ori mai lent. Maleabilitatea, rezistența, duritatea, rezistența la tracțiune nu sînt diminuate sau sînt îmbunătățite. Pentru acest motiv, aliajele acestea se utilizează pentru cabluri electrice, în special submarine. Telurura de plumb TePb este un tranzistor.

Telurul servește ca agent secundar de vulcanizare în industria cauciucului. Acest cauciuc este întrebuințat la învelirea cablurilor. Telurul îi mărește rezistența la rupere cum și perioada de îmbătrînire.

Telurul formează sticle și ceramice colorate de la albastru la brun. Colorația se datorește formării telurului coloidal în topitură. Cînd cantitatea de telur depășește 0,15 % se obțin colorații roșii ca mărgeanul sau ca purpura, datorită politelururilor.

Unele telururi sînt catalizatori. Anumiți compuși ai telurului sînt detergenți în uleiuri. Tetraclorura de telur servește pentru a da argintului, negrul antic. Un amestec de vapori de telur și mercur arde producînd un spectru continuu aproape ca lumina zilei. Se poate utiliza un film de telur pentru detectarea razelor moleculare de hidrogen, oxigen, clor, brom (J. H. Simons și J. Glasser — 1940). Sub formă de telurură de etil se utilizează ca antidetonant în benzine și motorine. În cantități mici se folosește în fotografie și microbiologie (colorează microbii). Termoelementele cu telur se folosesc în domeniul temperaturilor joase.

COMBINAȚIILE TELURULUI CU HIDROGENUL

Hidrogenul telurat. A fost observat prima dată de J. W. Ritter (1808). Acidul telurhidric a fost descoperit în anul 1810 de H. Davy. Este singura combinație a telurului cu hidrogenul, sigur cunoscută.

Preparare. Acidul telurhidric se poate obține din elemente în cantitate mică la temperatură înaltă. Este un compus foarte endoterm :

$$H_2 + Te \rightleftarrows H_2Te \qquad \triangle H = 34{,}2\ \text{kcal}$$

Prin acțiunea acizilor asupra telururilor (Fe, Zn, Mg, Al) se formează acid telurhidric și hidrogen. Metoda cea mai indicată constă în atacul unei telururi de aluminiu ce conține un exces de aluminiu cu acid clorhidric :

$$Al_2Te_3 + 6HCl = 3H_2Te + 2AlCl_3$$

Se lucrează cu aparatura folosită la prepararea hidrogenului seleniat. Hidrogenul telurat se lichefiază. Alte impurități ca hidrogenul sulfurat, seleniat și antimoniat se îndepărtează prin distilare fracționată.

Se obține și prin electroliza acidului sulfuric 15 % vol. cu un curent de 5—7 A, 50—60 V și catod de telur. În aceste condiții nu apare hidrogen sulfurat și cantitatea de hidrogen este mică.

Prin descărcări electrice în tuburile Plücker cu electrozi de telur, în atmosferă de hidrogen se formează hidrogen telurat.

Teluriții sau telurații pot fi reduși de triclorura de titan în prezența acetatului de amoniu și a acidului acetic la 60—70°C, la hidrogen telurat. Purificarea se face prin condensări și distilări fracționate, în absența aerului și a umidității.

Proprietăți fizice și chimice. Este un gaz incolor, cu mirosul hidrogenului arseniat. Se lichefiază puțin sub 0°C. Apare un lichid incolor cu densitatea 2,65 la 0°C. În stare solidă constă din cristale albe ca zăpada.

Se topește la —51°C și fierbe la —4°C. Unghiul $\widehat{H-Te-H}$ este 90°, iar distanța Te—H este 1,69 Å (D. P. Stevenson —1940). Este mai instabil decît hidrogenul seleniat. Descompunerea este accelerată de lumina solară.

Hidrogenul telurat este relativ solubil în apă. Soluția are un caracter destul de acid :

$$H_2Te \rightleftarrows H^+ + HTe^- \qquad K_1 = 2{,}27 \cdot 10^{-3} (18°C)$$

$$HTe^- \rightleftarrows H^+ + Te^{2-} \qquad K_2 = 1 \cdot 10^{-10}$$

Valoarea constantelor de disociere indică un acid de tăria acizilor selenos, teluros și arsenic. Acidul telurhidric este un reducător. Este descompus de oxigen imediat în prezența umidității, în soluție apoasă sau alcoolică :

$$H_2Te + 1/2O_2 = H_2O + Te$$

Decolorează soluţiile de brom sau de iod. Este oxidat de dioxidul de sulf. Apa oxigenată îl oxidează la telur sau la acid teluric, în funcţie de concentraţie. Acidul azotic îl oxidează la acid teluros. Reduce sărurile de fier (III) şi de mercur (II) la săruri de fier (II) şi de mercur (I). Cu hidroxizii metalelor alcaline formează telururi.

Hidrogenul telurat formează telururi insolubile cu soluţiile unor săruri metalice (Cu, Pb, Bi, Ni, Co, As, Hg, Au, Fe, Sn, Sb, Tl, Pt, Pd). Se cunosc numai telururile neutre. Cele alcaline sînt incolore şi solubile în apă. Telururile metalelor grele sînt insolubile şi colorate. În soluţie apoasă, telururile metalelor alcaline se colorează la aer în roşu datorită formării unor politelururi.

Telururile alcaline se obţin prin topirea elementelor sau prin reacţia lor în amoniac lichid. Prin analiza termică a sistemului Te—Na s-au pus în evidenţă compuşii Na_2Te, Na_3Te_2, Na_3Te_7, prin studii de rezistenţă electrică compuşii Na_2Te_6, Na_2Te, Na_2Te_2 şi prin titrare conductometrică compuşii Na_2Te (albă), Na_2Te_2 (violetă), Na_2Te_3 (roşu închis) şi Na_2Te_4. Telururile de litiu Li_2Te, sodiu Na_2Te şi potasiu K_2Te cristalizează în sistemul cubic în reţeaua fluorinei. S-au obţinut o serie de alte telururi : Cu_2Te, Cu_4Te_3, Ag_2Te, $Ag_{12}Te_7$, $AuTe_2$, CdTe, BeTe, HgTe, ZnTe etc. Telururile metalelor platinice se prepară încălzind clorura metalului respectiv la 750°C în curent de dioxid de carbon cu un exces de telur. S-au obţinut în acest fel $IrTe_3$, $IrTe_2$, $RhTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$, $PdTe_2$, $PtTe_2$. Telurura de argint se precipită cu telur dintr-o soluţie de azotat de argint :

$$4AgNO_3 + 3Te + 2H_2O = 2Ag_2Te + TeO_2 + 4HNO_3$$

Telururile BiTe, CdTe, HgTe şi Ga_2Te au structura blendei, iar cea de magneziu a wurtzitei. De asemenea s-a arătat că telururile EuTe, YbTe cristalizează într-o reţea de tip NaCl, iar ThTe într-o reţea de tip clorură de cesiu. Telurura de crom TeCr este feromagnetică. Compuşii cu fierul, nichelul şi cobaltul sînt doar faze intermediare ale sistemelor respective.

COMBINAŢIILE TELURULUI CU HALOGENII

Compuşii telurului cu halogenii asemănători cu ai selenului se încadrează în tipurile TeX_6, TeX_4 şi TeX_2 (tabelul 78). Aceste halogenuri se prepară în general din elemente. Ele hidrolizează cu formarea acidului sau oxiacidului corespunzător telurului.

Fluoruri de telur. În reacţia dintre fluor şi telur la 150°C se formează TeF_6, la 60°C se formează TeF_6 şi puţină Te_2F_{10}, iar la 0°C TeF_4. Diluînd fluorul cu oxigen se obţine oxifluorura $Te_3F_{14}O_2$ (C a m p b e l şi R o b i n s o n —1956).

Tetrafluorura de telur TeF_4. H. M o i s s a n (1891) a observat formarea unui compus alb la reacţia de sinteză din elemente ale hexafluorurii de telur. G.A.R. H a r t l e y, T. H. H e n r y şi R. W h y t l a w G r a y (1938),

Tabelul 78. **Proprietățile fizice ale compușilor halogenați ai telurului**

Tipul	Combinația	Starea de agregare	Punctul de topire, °C	Punctul de fierbere, °C
TeX_6	TeF_6	Gaz incolor (subl.)	−37,8	∼ − 38,9 subl.
TeX_4	TeF_4	Cristale albe (subl.)	129,6	
	$TeCl_4$	Cristale albastre-gălbui	225	390
	$TeBr_4$	Cristale oranj	380	420
	TeI_4	Cristale gri	259	desc.
TeX_2	$TeCl_2$	Solid negru (inst.)	208	328
	$TeBr_2$	Cristale gri	210	∼ 339
	TeI_2	Cristale negre (subl.)	—	—

analizînd produsul, i-au atribuit formula TeF_4. Se formează pe baia de apă la 80°C în reacția :

$$TeO_2 + 2SeF_4 = TeF_4 + 2SeOF_2$$

A mai fost preparată din hexafluorură de telur și telur și purificată prin sublimare (J. H. Junkins, H. A. Bernhardt și E. J. Barber — 1952). Reacția este endotermă :

$$2TeF_6 + Te = 3TeF_4$$

Tetrafluorura de telur este un compus higroscopic care se topește la 129,6°C iar la o temperatură mai înaltă se transformă în hexafluorură. Este descompusă de apă, sticlă și silice la 200°C :

$$TeF_4 + SiO_2 = TeO_2 + SiF_4$$

$$TeF_4 + 2H_2O = TeO_2 + 4HF$$

Atacă cuprul, argintul, aurul și nichelul :

$$TeF_4 + 4Cu = Cu_2Te + 2CuF_2$$

Piridina și dioxidul de telur reacționează în acid fluorhidric cu formarea compusului $(C_5H_5NH)_2TeF_6$. Dizolvînd tetrafluorura de telur în piridină se formează $(C_5H_5N)TeF_4$.

Decafluorura de ditelur Te_2F_{10}. A fost obținută și de W. D. Englisch și J. W. Dale (1954) prin fluorurarea telurului în amestec cu fluorura de calciu. Este un lichid stabil, incolor și volatil care se poate purifica prin distilare fracționată. Spectrul în infraroșu sugerează structura $F_5Te—TeF_5$. Legăturile din moleculă au un caracter covalent. Atacă lent sticla. Sodiul și potasiul o descompun cu violență.

Hexafluorura de telur TeF_6. Se formează direct din elemente într-un vas de cupru sau nichel. Vaporii albi se culeg într-un tub de sticlă răcit cu zăpadă carbonică-alcool. Se purifică prin sublimare fracționată. Are o

structură octaedrică, cu distanța Te—F 1,84 Å. Reacționează cu apa la 150°C, dînd acizii fluorhidric și teluric :

$$TeF_6 + 4H_2O = H_2TeO_4 + 6HF$$

La 200°C reacționează cu telurul formînd tetrafluorură de telur. Creșterea reactivității în seria SF_6, SeF_6 și TeF_6 este pusă în corelație cu creșterea polarizării moleculare, demonstrată de constanta dielectrică (R. Linke —1941) și de indicele de refracție. Hexafluorura de telur formează complecși cu ionii de fluor ca donori și cu bazele Lewis. Cu fluorurile de potasiu, rubidiu și cesiu la 250°C și sub presiune se formează compuși, care cu raze X nu dau liniile fluorurilor alcaline. Caracterul de acid Lewis slab al hexafluorurii de telur este indicat de formarea $2R_3N.TeF_6$ cu trimetil și trietilamina.

Cloruri de telur. *Diclorura de telur* $TeCl_2$. Trecînd un curent de clor peste telur sau telurură de argint încălzită se obține diclorura de telur (V. Rose —1831). Se mai poate obține distilînd un amestec de tetraclorură de telur și telur sau prin acțiunea telurului la temperatură înaltă asupra diclorurii de sulf, diclorurii de tionil, diclorurii de sulfuril sau asupra fosgenului. În stare pură se obține prin acțiunea unui curent de difluordiclormetan asupra telurului topit.

Densitatea de vapori și spectrul caracteristic atestă existența sa. Este o substanță solidă de culoare neagră. Se topește la 208°C și fierbe la 328°C. Prin răcirea bruscă a vaporilor la —80°C se obține în stare solidă. Are o culoare brună. Este instabilă. Vaporii sînt roșii.

Molecula este aproape liniară, cu distanța Te—Cl = 2,36 Å. Momentul de dipol este 2,54 D. Diclorura de telur se descompune în telur și tetraclorură de telur în eter etilic, butilic și dioxan (E. E. Aynseley —1953) :

$$2TeCl_2 = Te + TeCl_4$$

Piridina accelerează disproporționarea formîndu-se telur și $(Py)_2TeCl_4$. Cu oxigenul formează oxidiclorură de telur. Apa o descompune cu formare de telur și oxidiclorură de telur. Cu acidul clorhidric concentrat formează acid tetracloroteluric H_2TeCl_4. Sublimă cu clorura de amoniu formînd tetracloro-teluratul de amoniu $(NH_4)_2TeCl_4$. Cu fluorul diluat cu azot formează tetrafluorură și apoi hexafluorură de telur, cu clorul tetraclorură de telur, cu bromul lichid clorobromură de telur solidă galbenă $TeCl_2Br_2$. Reacționează cu tetraoxidul de diazot și cu amoniacul lichid conform reacțiilor :

$$TeCl_2 + N_2O_4 = TeO_2 + 2NOCl$$

$$3TeCl_2 + 8NH_3 = 3Te + 6NH_4Cl + N_2$$

Tetraclorura de telur $TeCl_4$. Prin acțiunea unui exces de clor asupra telurului la 270—280°C într-un vas de cuarț se formează tetraclorură de telur (T. K. Rose —1831, J. F. Suttle și C. R. F. Smith —1950). Clorul lichid acționează chiar la —80°C. Se mai formează prin acțiunea oxidiclorurii de selen, diclorurii de sulf, diclorurii de tionil, diclorurii de

sulfuril și a clorurii de iod asupra telurului. Se purifică prin distilare fracționată. Se lucrează într-o aparatură din sticlă, fără urme de umiditate, după înlocuirea aerului cu azot (fig. 174) (J. F. Suttle și C. R. F. Smith —1950).

Se prezintă ca o masă albă, cristalină, delicvescentă. Se topește la 224,1°C și fierbe la 390°C. În stare topită este roșie închis, de culoarea chilimbarului. Densitatea ei în stare solidă este $d_{18°C} = 3,56$ g/ml la 252°C.

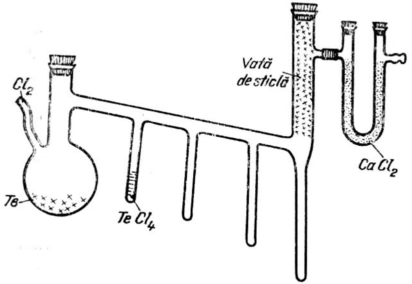


Fig. 174

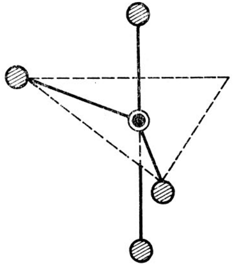


Fig. 175

Momentul de dipol ridicat, 2,570 D, arată că polaritatea legăturilor este mare și molecula asimetrică. Telurul prezintă o hibridizare p^3d. (M. E. Dyatkina —1945). Molecula constă dintr-un tetraedru neregulat (fig. 175) cu distanța Te—Cl 2,33 Å. Conductivitatea mare ca și polaritatea legăturii Te—Cl sînt atribuite formelor ionice $TeCl_3^+ Cl^-$. Analogia spectrului Raman al tetraclorurii de telur cu spectrul Raman al triclorurii de antimoniu pledează pentru existența formei ionice și în stare solidă.

Apa o hidrolizează în dioxid de telur și acid clorhidric. Hidrogenul o reduce la diclorură și apoi la telur. Un curent de amoniac o descompune la 200—250°C, cu formare de telur, iar la 0°C cu formare de $TeCl_4 \cdot 3NH_3$. Tetraclorura de telur formează cu amoniac lichid la temperaturi și mai joase o azotură explozivă :

$$3TeCl_4 + 16NH_3 = 3Te + 12NH_4Cl + 2N_2$$

Tetraclorura de telur formează cu cuprul și argintul telururi. Formează mulți compuși de adiție cu compușii anorganici și organici : $TeCl_4 \cdot 6NH_3$, $TeCl_4 \cdot 4NH_3$, $TeCl_4 \cdot SO_3$, $TeCl_4 \cdot 2SO_3$, $TeCl_4 \cdot PCl_5$, $TeCl_4 \cdot 2PCl_5$, $TeCl_4 \cdot AlCl_3$ cu structura $AlCl_4^- TeCl_3^+$ (H. Gerding și H. Houtgraaf — 1954), $TeCl_4 \cdot SbCl_5$, $TeCl_4 \cdot 2AlCl_3$, $TeCl_4 \cdot 2KCl$, $TeCl_4 \cdot 2RbCl$, $TeCl_4 \cdot 2CsCl$. Tetraclorura de telur reacționează în triclorură de arsen cu solvobaze ca PCl_5, $SnCl_4$, $SbCl_5$ și VCl_4. Formarea unor compuși care rezultă în aceste

reacţii s-a demonstrat conductometric. Tetraclorura de telur se poate titra cu halogenurile respective (V. G u t m a n n —1953). Combinaţiile de tipul $TeCl_4 . 2MCl$ derivă de la acidul hexacloroteluric H_2TeCl_6 (R. R i p a n şi R. P a l a d e —1947). Acidul hexacloroteluric $H_2TeCl_6 . 2H_2O$ se prepară prin tratarea directă a dioxidului de telur cu acid clorhidric cald. Prin acţiunea aminelor primare, secundare, terţiare şi a sărurilor de amoniu cuanternare asupra unei soluţii clorhidrice de dioxid de telur se formează compuşi ca $[(CH_3)_4N]_2TeCl_6$, $[(C_4H_9)_2NH_2]_2TeCl_6$. Cu clorhidratul de chinină se formează $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2HCl . TeCl_4$.

Bromuri de telur. *Bromura de telur* $TeBr_2$. Se prepară prin încălzirea tetrabromurii de telur cu telur la 225°C în vid şi răcirea vaporilor la —80°C, sau prin acţiunea luminii asupra unei soluţii de tetrabromură de telur în eter anhidru sau reducînd această soluţie cu telur. E. E. A y n s l e y şi R. H. W a t s o n (1955) au preparat-o trecînd bromotrifluorometan peste telur topit.

Este o pudră neagră amorfă care sublimă în vid pe o suprafaţă răcită cu aer lichid. Umiditatea, alcaliile o descompun conform reacţiei :

$$2TeBr_2 + 3H_2O = H_2TeO_3 + Te + 4HBr$$

Căldura o descompune în telur şi tetrabromură. Fluorul diluat cu azot o transformă în tetra- şi apoi hexafluorură de telur, clorul în di- şi apoi tetraclorură şi bromul în tetrabromură. Absoarbe iodul în eter dînd cristale roşii de $TeBr_2I_2$. Absoarbe amoniacul formînd $TeBr_2 . 2NH_3$, iar cu amoniacul lichid formează azotura de telur. Peste 750°C este apreciabil disociată în telur şi brom. Distanţa Te—Br, stabilită prin difracţie de electroni este 2,51 Å. Unghiul $\widehat{X-M-X}$ are valoarea 98 ± 3°.

Tetrabromura de telur $TeBr_4$. Se obţine din telur şi un exces de brom. Excesul de brom se elimină prin distilare cu un curent de aer uscat sau dioxid de carbon. Compusul se purifică prin sublimare în vid la 350°C sau recristalizare din acid acetic (B. B r a u n e r —1889). Se poate utiliza şi reacţia (la $pH < 4{,}5$) :

$$TeO_2 + 4HBr \rightleftarrows TeBr_4 + 2H_2O$$

Tetrabromura de telur se mai obţine prin acţiunea bromurii de potasiu asupra combinaţiilor telurului tetravalent în soluţie clorhidrică sau tratînd telurul cu bromură de iod IBr.

Este o substanţă solidă galbenă, care se descompune la 280°C cu depunere de telur. Se topeşte la 380°C. Lichidul este roşu şi fierbe între 414 şi 427°C. Din densitatea vaporilor rezultă că la 432°C tetrabromura de telur este descompusă 90 % în brom şi dibromură. Cu apa şi soluţiile alcaline hidrolizează cu formare de acid teluros :

$$TeBr_4 + 3H_2O = H_2TeO_3 + 4HBr$$

Cu amoniacul la temperatură joasă formează N_4Te_3. Cianura de argint în benzen la cald reacţionează cu tetrabromura de telur cu formare de cianură de telur. Cu acidul bromhidric formează acid hexabromoteluric H_2TeBr_6, de la care derivă sărurile : $TeBr_4 \cdot 2KCl$, $TeBr_4 \cdot 2RbCl$, $TeCl_4 \cdot 2CsCl$ etc. Aceşti compuşi sînt izotipici cu clorostanaţii, plumbaţii şi platinaţii (IV). Acidul hexabromoteluric $H_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$ se prepară adăugînd acid bromhidric la o soluţie apoasă fiartă de acid hexacloroteluric $H_2TeCl_6 \cdot 2H_2O$. Acidul hexabromoteluric (IV) este mai puţin stabil decît cloroacidul corespunzător (R. R i p a n şi R. P a l a d e —1944—1947). Tetrabromura de telur reacţionează cu acidul sulfuric (E. M o n t i g n i e —1947)

$$H_2SO_4 + TeBr_4 = TeOBr_2 + H_2O + Br_2 + SO_2$$

Tetrabromura de telur este redusă de dioxidul de telur, clorura de staniu (II) în eter şi de fosfor în sulfură de carbon la dibromură de telur de culoare neagră. Cu azotatul şi iodatul de argint formează respectiv $Te(NO_3)_2$ şi $Te(IO_3)_2$. Cu oxidul de cupru la cald formează Cu_2Te.

Ioduri de telur. *Tetraiodura de telur* TeI_4. A. D a m i e n s (1922) a obţinut tetraiodura de telur topind telurul cu iod în exces, răcind foarte lent şi spălînd excesul de iod cu tetraclorură de carbon. Dioxidul de telur reacţionează cu acidul iodhidric şi formează tetraiodură de telur. Telurul reacţionează cu P_2I_4 spre a forma fosfor alb şi tetraiodură de telur (E. M o n t i n g n i e —1948) :

$$Te + P_2I_4 = TeI_4 + 2P$$

Tetraiodura de telur se prezintă sub formă de cristale gri-negre strălucitoare, care se topesc la 259°C şi se descompun. Este puţin solubilă în alcool, insolubilă în eter, disulfură şi tetraclorură de carbon. Este hidrolizată de apă :

$$TeI_4 + 2H_2O = TeO_2 + 4HI$$

Clorul şi bromul deplasează iodul din tetraiodură de telur. Acizii sulfuric, azotic şi clorhidric pun iodul în libertate. Cu hidrogenul fosforat la peste 100°C formează iodură de fosfoniu sau iodură de fosfor şi hidrogen. Tetraiodura de telur este solubilă în acid iodhidric cu formarea acidului $TeI_4 \cdot 2HI \cdot 6H_2O$. Se cunosc sărurile : $TeI_4 \cdot 2CsCl$, $TeI_4 \cdot 2RbCl$, $TeI_4 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$.

Prin evaporarea unei soluţii eterice de dibromură de telur şi iod se obţine $TeBr_2I_2$ sub forma unor cristale roşii (E. E. A y n s l e y şi R. H. W a t s o n — 1955).

COMBINAŢII OXIGENATE ALE TELURULUI

S-au descris oxizii TeO, TeO_2, TeO_3 şi Te_3O_7. Primul şi ultimul au fost contestaţi. Al doilea este cel mai stabil. Are caracter amfoter. Este anhidrida acidului teluros. Acidul teluros este instabil. Trioxidul de telur ar trebui să fie anhidrida acidului teluric. Acidul teluric există în grade diferite de hidratare şi polimerizare. Oxizii de telur arată accentuarea caracte-

rului metalic care antrenează stabilizarea valenţelor inferioare. Faptul că telurul este mai puţin electronegativ se relevă prin caracterul amfoter al dioxidului de telur, instabilitatea hidrogenului telurat, apariţia caracterului salin al clorurilor care în stare topită sînt bune conductoare de electricitate, prin formarea de aliaje cu metalele.

Oxidul de telur TeO. S-ar obţine oxid de telur prin încălzirea sulfotrioxidului de telur $TeSO_3$ la 180°C în vid. Este o masă neagră spongioasă. A. Damiens (1924) a arătat că el se comportă ca un amestec de telur şi dioxid de telur. Prin studiul unor produşi cu raze X s-a arătat că nu există TeO în fază solidă. În stare de gaz ar putea exista, cum rezultă din spectrul de absorbţie al dioxidului de telur, pe baza disocierii (Choong Shin — Piaw —1935) :

$$2TeO_2 \xrightarrow{1000°C} 2TeO + O_2$$

Dioxidul de telur TeO_2. J. J. Berzelius (1834) a obţinut dioxid de telur prin oxidarea telurului cu acid azotic (d = 1,25). Se găseşte în natură ca mineral numit telurit.

Dioxidul de telur se obţine oxidînd telurul cu acid azotic concentrat. Se formează un azotat bazic de telur $2TeO_2.HNO_3$, care încălzit la 400—430°C se descompune cu formare de dioxid de telur (Marshall—1950).

Dioxidul de telur se dizolvă în acid periodic rezultînd $2TeO_2 \cdot HIO_4$. Acesta tratat cu hidroxid de potasiu formează periodatul de potasiu KIO_4 şi dioxidul de telur (E. Montignie —1945). De asemenea poate fi obţinut dioxid de telur în reacţia de combustie a telurului în oxigen, deshidratarea acidului teluros, descompunerea unui telurit cu un acid, hidroliza tetraclorurii, tetrabromurii, azotatului sau sulfatului bazic de telur. Se mai obţine alcalinizînd în prezenţa fenolftaleinei, o soluţie de acid hexacloroteluric. Soluţia slab alcalină se acidulează cu cîteva picături de acid acetic glacial.

Proprietăţi fizice. Dioxidul de telur este o pudră albă, galbenă la cald, care se topeşte la 733°C, cu formarea unui lichid roşu închis (J. R. Soulen, P. Sthapitanonda, J. L. Margrave —1955). Se cunosc două forme : una pătratică de densitate 5,67 şi alta sub formă de ace prismatice de densitate 5,90. Analizate cu raze X ambele forme apar ca pătratice (B. Stehlick şi L. Balak 1948—1949). Mineralul din natură, teluritul, cristalizează în sistemul rombic.

Studii mai recente au scos în evidenţă existenţa unei forme asemănătoare rutilului (pătratic), alta asemănătoare brookitului (ortorombic) şi a treia care nu se aseamănă cu anatasul (pătratic) ci poate fi considerată ca o structură distorsată a rutilului şi dublată în jurul axei c. Dioxidul de telur sintetic are totdeauna această structură.

Dioxidul de telur este mult mai puţin volatil decît telurul. Peste temperatura de 733°C dioxidul de telur dă un lichid clar, galben şi începe să se volatilizeze formînd o ceaţă densă de dioxid de telur. Prin răcire se separă

în stare cristalină. Dioxidul de telur este un amfolit cu punctul izoelectric și solubilitatea minimă la *p*H 4,2. Potențialul normal al sistemului :

$$Te + 2H_2O + 2O_2 + 4e = TeO_2 + 4OH^-$$

este $E_0 = 0{,}529$ V la 25°C. Un studiu coulombmetric nu a putut pune în evidență treapta de oxidare doi (J. J. Lingane și L. W. Niedrach— 1940). Este foarte puțin solubil în apă (1/150000).

Proprietăți chimice. Dioxidul de telur are caracter amfoter. Cu acizii puternici reacționează astfel :

$$TeO_2 + 6HCl = H_2TeCl_6 + 2H_2O$$

iar cu hidroxizii alcalini formează teluriți ale căror soluții apoase sînt puternic hidrolizate :

$$TeO_2 + 2OH^- = TeO_3^{2-} + H_2O$$

Este un oxid puțin reactiv. Hidrogenul îl reduce parțial la temperatură înaltă și carbonul la roșu. Aluminiul, zincul, cadmiul, cesiul reduc dioxidul de telur la temperatură înaltă, formîndu-se telur și oxidul metalului respectiv. Este redus la telur de sulfuri (PbS, ZnS, HgS, Sb_2S_3, Bi_2S_3). Unii oxizi (Co, Ni) formează cu dioxidul de telur telurit, alții telurat (PbO_2). Azotatul și cloratul de potasiu îl transformă în telurat. Se dizolvă în diclorură de disulf sau clorură de amoniu la cald :

$$TeO_2 + 2S_2Cl_2 = TeCl_4 + SO_2 + 3S$$

Permanganatul de potasiu în mediu azotic, apa oxigenată în mediu alcalin sau sulfuric formează cu dioxid de telur un telurat sau acid teluric. Dioxidul de sulf, zincul, aluminiul, clorura de staniu (II), clorura de titan (III), fenilhidrazina în soluție acidă îl reduc la telur. Acidul sulfuric și azotic îl transformă în sulfat și azotat bazic : $2TeO_2 \cdot SO_3$, $2TeO_2 \cdot HNO_3$. Prin absorbția hidracizilor se formează compuși ca $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot H_2O$, $TeO_2 \cdot 2HCl$, $TeO_2 \cdot 3HCl$, $TeO_2 \cdot 3HBr$, $TeO_2 \cdot 2HBr$.

Acidul teluros. Acidul teluros a fost descris prima dată de J. J. Berzelius (1834—1835). Acidul teluros pur nu se cunoaște. Se pare că el conține mai puțină apă decît corespunde formulei H_2TeO_3 (R. Fricke și G. F. Hüttig —1937). Soluția telurilului de sodiu tratată cu acid azotic formează un precipitat voluminos de acid teluros care se spală cu apă răcită cu gheață. Se mai poate obține prin hidroliza la rece a tetraclorurii de telur. Este un produs alb, instabil. Se deshidratează ușor, mai ales la încălzire :

$$H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O$$

Este mai solubil în apă decît anhidrida. Se dizolvă în acizi și amoniac. Acidul teluros se disociază conform echilibrelor :

$$H_2TeO_3 \rightleftarrows TeOOH^+ + HO^- \qquad K_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2TeO_3 \rightleftarrows HTeO_3^- + H^+ \qquad K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$$

$$HTeO_3^- \rightleftarrows TeO_3^{2-} + H^+ \qquad K_3 = 3{,}1 \cdot 10^{-11}$$

Acidul teluros este un acid foarte slab. Este redus de hidrogen sulfurat, sulfiţi acizi, zinc, antimoniu, staniu, fier, cupru, plumb, mercur şi alţi reducători organici. Este stabilizat de sărurile de magneziu şi amoniu. În mediu alcalin oxidează arseniţii la arsenaţi conform reacţiei :

$$Na_2TeO_3 + 3Na_3AsO_3 = Na_2Te + 3Na_3AsO_4$$

Teluriţii sînt stabili şi mai bine cunoscuţi. Se formează teluriţi neutri M_2TeO_3 şi acizi $MHTeO_3$. Teluriţii metalelor alcaline sînt uşor solubili, cei ai metalelor alcalino-pămîntoase mai puţin solubili iar ceilalţi sînt insolubili în apă.

Teluriţii metalelor alcaline se prepară prin reacţia dioxidului de telur cu hidroxizii alcalini, iar ceilalţi teluriţi se prepară prin dublu schimb. Se poate topi dioxidul de telur cu oxizii respectivi.

Dioxidul de carbon descompune teluriţii neutri ai metalelor. Pot fi oxidaţi la teluraţi de aer, sau mai uşor de acid azotic, apă oxigenată, permanganat de potasiu etc. S-au descris teluriţi acizi de tipul $H_2TeO_3 \cdot MHTeO_3$ care sînt poliacizi, piroteluritul de potasiu $K_2Te_2O_5$ $(2H_2TeO_3 - H_2O)$ etc.

Trioxidul de telur. J. J. Berzelius (1864) a preparat anhidrida telurică. Se obţine prin deshidratarea acidului ortoteluric şi polimetateluric între 300 şi 360°C, întrucît peste această temperatură trioxidul se disociază :

$$2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2$$

Produsul se spală cu acid clorhidric care dizolvă numai dioxidul de telur. Anhidrida telurică se formează şi la încălzirea acidului ortoteluric $Te(OH)_6$ în curent de oxigen.

Este un compus solid, galben-oranj, cu densitatea 5,075 la 15°C. Se pare că reacţionează lent cu apa şi ar fi atacat de hidroxizi diluaţi. Se topeşte la 795°C. Este un oxidant faţă de sulf, selen, fosfor şi carbon la cald. Cu zincul, aluminiul, manganul şi cadmiul reacţia este violentă. Se cunosc două forme ale trioxidului de telur, prima fiind un polimer al celeilalte (E. Montignie —1947). Prin încălzire îndelungată la 350°C devine cristalin.

Hidroxizii metalelor alcaline dizolvă la cald trioxidul de telur, formînd un lichid puternic oxidant care are proprietatea de a stabiliza cuprul trivalent preparat electrolitic. Tratat cu acid clorhidric concentrat, trioxidul de telur formează tetraclorura de telur şi se degajă clor. Este deci un oxidant.

Acizii telurici. Acidul teluric obişnuit este acidul ortoteluric $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ sau H_6TeO_6. Încălzind acest acid în aer la 160°C se obţine acidul metateluric H_2TeO_4. Din acidul ortoteluric se obţine la 136°C acidul alloteluric (F. Mylius —1901). P. Pascal şi M. Patry (1935) consideră acidul alloteluric ca un amestec de acizi meta şi orto şi atribuie acidului metateluric formula $(H_2TeO_4)_n$ numindu-l acid polimetateluric.

Se cunosc politeluraţi $K_2Te_2O_7$, $K_2Te_4O_{13}$ şi heteropoliteluraţi derivaţi de la acizii $H_6[Te(MoO_4)_6]$ sau $H_6[Te(WO_4)_6]$.

Acidul ortoteluric. Trioxidul de telur este insolubil în apă. Cea mai indicată metodă de preparare a acidului ortoteluric constă în oxidarea telurului sau a dioxidului de telur cu permanganat de potasiu, apă oxigenată, acid cloric, acid cromic, clor sau pe cale electrolitică în soluţie neutră sau alcalină.

Se mai poate obţine acidulînd soluţia unui telurat. Tratînd teluratul de bariu cu acid sulfuric sau teluratul de argint cu acid clorhidric se obţine acid ortoteluric :

$$Ba_3TeO_6 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + H_6TeO_6$$

$$Ag_6TeO_6 + 6HCl = 6AgCl + H_6TeO_6$$

Se tratează dioxidul de telur cu un exces mic de permanganat de potasiu într-o soluţie caldă de acid azotic 5N. Dioxidul de mangan se dizolvă în apă oxigenată. Se deplasează acidul teluric din soluţia concentrată cu acid azotic răcit la 10°C. Cristalele de acid teluric se filtrează şi se precipită dintr-o soluţie de acid azotic .

În stare mai pură se obţine acid ortoteluric tratînd dioxidul de telur (10 g) cu o soluţie de apă oxigenată (10 cm³ H_2O_2 30 %), amoniacală (75 cm³ NH_4OH concentrat). Amoniacul se îndepărtează pe baia de apă şi acidul teluric se deplasează cu acid azotic.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c e. Prin evaporarea soluţiilor de acid ortoteluric se obţine un dihidrat $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ care există în două forme. Forma α cristalizată de acid azotic concentrat, este cubică, forma β cristalizată din soluţii apoase sau din acizi diluaţi, este monoclinică. Prin încălzire, forma cubică trece în monoclinică. Modificaţia cubică are densitatea 3,158 iar cea monoclinică 3,071.

Structura moleculei este constituită dintr-un atom de telur plasat în centrul unui octaedru regulat cu şase grupe OH în vîrf, ceea ce confirmă formula $Te(OH)_6$ (A. G u t b i e r 1901—1906). Formula a fost admisă de G. P e l l i n i (1916) pe baza descoperirii esterului hexametilic $Te(OCH_3)_6$ şi a fost confirmată de spectrul Raman. Acest spectru conţine frecvenţa caracteristică grupei OH. O celulă elementară conţine 32 molecule. O astfel de structură este compatibilă cu natura diprotică a acidului. Prin evaporare sub 0°C se obţine hexahidratul $H_2TeO_4 .6H_2O$. Acidul teluric şi teluraţii sînt reduşi la electrodul picurător de mercur printr-o singură treaptă corespunzătoare la şase electroni (I. M. I s s a —1956). Determinările crioscopice pledează pentru formula $Te(OH)_6$.

Acidul ortoteluric este solubil în apă rece, foarte solubil în apă fierbinte şi aproape insolubil în alcool şi dizolvanţi organici. Este solubil în acizi cu excepţia acidului azotic.

Spectrul de absorbţie a fost interpretat în sensul existenţei unui echilibru între acidul orto şi metateluric (M. P a t r y —1935). Primele două constante de disociere sînt $K_1 = 1{,}33 .10^{-8}$ şi $K_2 = 4{,}7 .10^{-11}$. Celelalte

fiind mici nu au putut fi măsurate. Determinările de conductibilitate nu deosebesc o bazicitate mai mare decît doi.

P r o p r i e t ă ț i c h i m i c e. Acidul ortoteluric se transformă prin încălzire în polimetateluric, apoi la 300°C în trioxid de telur și apoi în dioxid de telur. Este un oxidant. Acizii clorhidric și bromhidric sînt oxidați la halogenul respectiv :

$$Te(OH)_6 + 2HBr = H_2TeO_3 + 3H_2O + Br_2$$

Fiind oxidant, acidul teluric atacă metalele (Bi, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag). Este redus de acidul sulfuros, hidrazină, zahăr, ditionit de sodiu, sulf, selen, telur, fosfor roșu, acid oxalic. Cu alcoolul formează la cald esterul polimetateluric, iar cu diazometanul ortoteluratul de metil $Te(OCH_3)_6$. Acidul teluric și telurații sînt oxidanți mai puternici decît compușii respectivi ai selenului.

Acidul polimetateluric (alloteluric). Compusul de formulă H_2TeO_4 numit de J. J. B e r z e l i u s acid metateluric a fost obținut încălzind ortoacidul la 160°C (J. J. B e r z e l i u s —1823) sau între 100 și 200°C (M. P a t r y —1935). Soluția capătă caracter coloidal datorită măririi particulelor. Este o pudră albă, amorfă și higroscopică :

$$Te(OH)_6 \rightleftarrows H_2TeO_4 \cdot y\, H_2O$$

Încălzind acidul ortoteluric în tub închis, F. M y l i u s (1901) a obținut acidul alloteluric. Conductibilitatea soluțiilor acestuia este mai mare decît a acidului ortoteluric, iar determinările crioscopice indică un acid condensat $(H_2TeO_4)_n$. Viscozitatea crește cu timpul de încălzire pînă cînd se formează o masă solidă gri. Acidul alloteluric nu s-a putut separa, soluțiile sale se comportă ca un amestec de acizi orto și metateluric. Esterii acidului metateluric în alcool absolut sînt analogi cu cei ce se obțin de la acidul alloteluric.

Prin deshidratarea acidului ortoteluric se obține acidul metateluric. Deci în tubul închis există un echilibru între acizii orto și metateluric deplasat spre acidul ortoteluric la temperatură joasă. În realitate acidul metateluric se scrie : $(H_2TeO_4)_n$ de unde numele de polimetateluric. Conductometric s-a găsit $n = 10$ iar prin studiul crioscopic al esterilor în benzen $n = 11 \pm 1$ (M. P a t r y —1935).

T e l u r a ț i i. Telurații metalelor alcaline sînt solubili. Ei se obțin oxidînd teluriții sau dioxidul de telur cu azotat de potasiu, clorat de potasiu, clor, dioxid de plumb sau acid cromic. Alți telurați sînt insolubili și se prepară prin dublu schimb.

Telurații sînt reduși la telur de dioxidul de sulf și la teluriți de acidul clorhidric. Prin acțiunea bazelor asupra acidului se obțin de obicei metatelurați neutri M_2TeO_4 și metatelurați acizi $MHTeO_4$. Ortotelurații cu o cantitate mai mare de metal se obțin excepțional : $Na_2H_4TeO_6$, $Na_4H_2TeO_6$, $Li_4H_2TeO_6$, Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6, Zn_3TeO_6, Cu_3TeO_6. Se cunosc metatelurați acizi $MHTeO_4 \cdot H_2TeO_4$, ditelurați $K_2Te_2O_7$, tetratelurați $K_2Te_4O_{13}$, metatelurați $NiTeO_4$ sau metatelurați bazici $2NiO \cdot TeO_3$. Cu sărurile unor acizi

oxigenați, telurații formează heteropolisăruri : $2TeO_3 \cdot 6MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 10H_2O$, cromatotelurați $TeO_3 \cdot 4CrO_3 \cdot 2K_2O$, iodatotelurați $TeO_3 \cdot I_2O_5 \cdot M_2O \cdot 3H_2O$, fosfatotelurați $1{,}5\ K_2O \cdot P_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 4{,}5\ (17{,}5)\ H_2O$, arsenatotelurați $2Na_2O \cdot As_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 9H_2O$ etc. Aceste săruri se obțin de obicei prin concentrarea soluțiilor apoase ale celor doi acizi în prezența hidroxizilor metalelor alcaline.

Structura unor săruri de acest tip a fost analizată cu raze X. Astfel structura $(NH_4)_6\,[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ a fost studiată de H. T. Evans (1948). Aceasta constă din octaedre MoO_6 legate octaedric în jurul telurului (fig. 176).

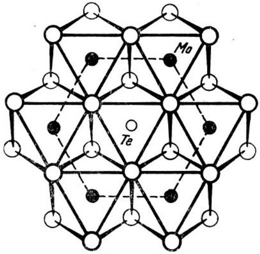


Fig. 176

Alte combinații ale telurului. Se cunosc oxihalogenuri de telur $TeOCl_2$, $TeOBr_2$ și $TeOF_2$.

Oxidifluorura de telur $TeOF_2$. Prin acțiunea acidului fluorhidric asupra dioxidului de telur rezultă oxidifluorura de telur :

$$TeO_2 + 2HF = TeOF_2 + H_2O$$

Se obțin cristale albe de compoziție $TeOF_2 \cdot 1/2H_2O$.

Oxidiclorura de telur $TeOCl_2$. Această combinație a fost obținută de A. Ditte (1876) prin încălzirea la 300°C a compusului $TeO_2 \cdot 2HCl$. Are aspectul unor paiete brune care se topesc formînd un lichid negru.

Oxidibromura de telur $TeOBr_2$. S-ar forma oxidibromură de telur prin descompunerea termică la 60—70°C a compusului $TeO_2 \cdot 2HBr$:

$$TeO_2 \cdot 2HBr = TeOBr_2 + H_2O$$

La temperatură mai înaltă se disociază în dioxid și tetrabromură de telur :

$$2TeOBr_2 = TeO_2 + TeBr_4$$

Se cunosc o serie de săruri bazice ale telurului : percloratul bazic $2TeO_2 \cdot HClO_4$, sulfatul bazic $2TeO_2 \cdot SO_3$, selenatul bazic $2TeO_2 \cdot SeO_3$, azotatul bazic $2TeO_2 \cdot HNO_3$ și sulfotrioxidul de telur $TeSO_3$.

Sulfatul bazic de telur se obține dizolvînd dioxidul de telur în acid sulfuric diluat 1 :3 și evaporînd soluția. Cristalele albe sînt higroscopice și hidrolizabile :

$$2TeO_2 \cdot SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2TeO_2$$

Sulfotrioxidul de telur, $TeSO_3$, se obține prin absorția anhidridei sulfurice de telur. Este solubil în acid sulfuric concentrat cu o culoare roșie și hidrolizează :

$$TeSO_3 + H_2O = H_2SO_4 + Te$$

Oxidul Te_3O_7 ar fi un teluro-telurat $2TeO_2 \cdot TeO_3$ analog sulfatului bazic (R. Metzner — 1898).

COMBINAŢII ORGANICE ALE TELURULUI

Primele combinaţii organice ale telurului au fost preparate de L. W ö h l e r în anul 1840. Se cunosc telururi R_2Te asemănătoare esterilor, ditelururi asemănătoare peroxizilor, telurofenoli RTeH analogi tiofenolilor, teluroxizi R_2TeO analogi sulfoxizilor şi telurone $RTeO_2$, asemănătoare sulfonelor. Se cunosc şi săruri de teluroniu R_3TeX. Au adus contribuţii în acest domeniu R. H. V e r n o n — 1920, K. L e d e r e r — 1911, H. D. K. D r e w —1929 etc.

Telururile alchilice se pot obţine reducînd dihalogenurile cu sulfiţi :

$$(CH_3)_2TeI_2 + Na_2SO_3 + Na_2CO_3 = Te(CH_3)_2 + Na_2SO_4 + 2NaI + CO_2$$

Formează compuşi de adiţie cu halogenii, hidracizii şi halogenurile alchilice :

$$(C_6H_5)_2\,Te + HCl = (C_6H_5)_2TeHCl$$

Se cunoaşte dimetiltelurul, dietiltelurul, di-*n*-butiltelurul, difeniltelurul.

Difenilditelurul se obţine din difeniltelur cu bromură de fenil-magneziu.

Prin adiţia halogenurilor alchilice la dialchiltelur se obţin halogenuri de trialchilteluroniu : $(CH_3)_3TeI$, $(C_6H_5)_3TeBr$, $(C_6H_5)_3TeI$ etc. :

$$(C_2H_5)_2Te + C_2H_5I = [(C_2H_5)_3Te]I$$

Telururile aromatice se pot obţine din telur cu diarilmercur Ar_2Hg sau dibromură de telur cu compuşi organici cu magneziu :

$$Ar_2Hg + 2Te = Ar_2Te + HgTe$$

$$2ArMgBr + TeBr_2 \xrightarrow{eter} Ar_2Te + 2MgBr_2$$

Se cunosc multe dihalogenuri arilice şi alchilice : $(CH_3)_2TeCl_2$, $(C_6H_5)_2TeBr_2$, $(C_6H_5)_2TeI_2$ etc. şi chiar trihalogenuri de alchiltelur $(CH_3)TeI_3$. Dihalogenurile de diariltelur trec cu un compus organomagnezian în săruri de teluroniu :

$$Ar_2TeX_2 + ArMgX \xrightarrow{eter} [Ar_3Te]^+X^- + MgX_2$$

Alchil sau ariltriclorurile de telur trec prin reducere în ditelururi :

$$2RTeCl_3 \longrightarrow RTeTeR + 3Cl_2$$

Tetraclorura de telur reacţionează cu cetonele. Cu acetona reacţia are loc în cloroform :

$$2CH_3-CO-CH_3 + TeCl_4 = (CH_3-COCH_2)_2TeCl_2 + 2HCl$$

Se cunosc mai multe telurocetone alifatice (R. E. Lyons și E. D Scudder — 1931). Se cunoaște cianura de telur care hidrolizează cu apa sau poate fi transformată în telurocianuri :

$$TeBr_4 + 3AgCN = 3AgBr + BrCN + Te(CN)_2$$

$$2Te(CN)_2 + 3H_2O = Te + H_2TeO_3 + 4HCN$$

$$(C_6H_5)_3Bi + Te(CN)_2 = (C_6H_5)_2BiCN + C_6H_5TeCN$$

POLONIUL

Simbol : Po ; $Z = 84$; Masa atomică [210]

Poloniul a fost descoperit de Marie și Pierre Curie (1898), plecînd de la observația că unele minerale de uraniu aveau o activitate radioactivă mai mare decît elementul însuși. Era conținut în fracțiunea bismutului provenită de la purificarea pechblendei. A fost numit poloniu de Marie Curie în cinstea patriei sale.

Poloniul a fost preparat artificial prima dată de J. J. Livingood (1936) pe baza reacției :

$$^{209}_{83}Bi + ^{2}_{1}H = ^{1}_{1}H + ^{210}_{83}Bi\ (RaE) \xrightarrow{-\beta-} ^{210}_{84}Po$$

În pila de la Clinton se extrag 6—17 mg poloniu (1956) dintr-o tonă de bismut. Cu ajutorul surselor de neutroni se poate obține prin bombardarea bismutului în cantități de miligrame $^{209}_{83}Bi\ (n, \gamma)\ ^{210}_{83}Bi$. Acesta se transformă în $^{210}_{84}Po$. Perioada de înjumătățire a acestuia este 138 zile (M. L. Curtis —1953).

Stare naturală. Poloniul există alături de uraniu, radiu și radiu D. Se admite o abundență în scoarță de ordinul $10^{-13}\%$. În pechblenda de Catanga (Congo) există circa 0,05—0,07 mg/t. El este de zece ori mai bogat în reziduurile plumbifere ale acestui mineral din care s-a extras radiul. Poloniul este un produs de dezintegrare al radiului. Din cauza vieții sale scurte el nu se poate acumula.

Separare. Cele mai utilizate metode de separare a poloniului se bazează pe antrenare, extracție cu dizolvanți, schimbători de ioni pe rășini (amberlit IR 120), deplasare electrochimică sau depunere și chiar metode chimice obișnuite. Izotopul cel mai important fiind $^{210}_{84}Po$, metodele de separare menționate se referă la acest izotop. Poloniul se poate extrage din minereuri de uraniu, din radiu D extras din radon conservat mai mult timp, din radiu D extras din săruri de radiu și din ținte de bismut bombardate

cu neutroni sau alte proiectile încărcate și accelerate. Ultima metodă este mai utilizată.

Separarea poloniului din minereurile de uraniu se reduce la extracția sa din fracțiunea plumbiferă radio-plumb care conține radiu D în proporție de o zecime pînă la o sutime de milionime. În această fracțiune se acumulează poloniul prin filiație radioactivă. Mult folosită este metoda antrenării. Soluția care conține o cantitate foarte mică de poloniu și o cantitate ponderabilă de alt element se tratează cu un reactiv care determină precipitarea acestuia din urmă. Măsurarea radioactivitățiii precipitatului și a soluției mame permite să se aprecieze cantitatea de poloniu în cele două părți. Pare verosimil să se admită că dacă poloniul este total antrenat în precipitat se formează un compus de formulă identică cu a precipitatului. Această metodă a permis să se determine formula unui mare număr de compuși ai poloniului. În cazul soluțiilor azotice se antrenează poloniul prin precipitarea hidroxidului de fier (III) din aceste soluții. Hidroxidul de fier (III) se dizolvă. Apoi se depune spontan poloniul pe o placă lustruită sau pe pudră de argint după reducerea ionilor de fier trivalent, cu sulfit acid în timp ce se barbotează un curent de dioxid de sulf, deoarece acești ioni inhibă depunerea poloniului. În locul argintului se poate utiliza bismut, cupru, nichel, care deplasează poloniul electrochimic spontan.

Poloniul trebuie separat de suportul său pe cale chimică (prin precipitare cu hidroxid de amoniu, se separă cuprul sau nichelul, plumbul se precipită ca sulfat, argintul ca clorură etc.).

Poloniul se poate separa și prin extracții în acetonă, alcool absolut, dioxan (G. B o u i s s i è r e s—1952).

Cei mai indicați reactivi pentru extracție sînt ditizona (Dz) în cloroform cu care se formează $PoODz_2$ (T. I s h i m o r i—1954), fosfatul de tributil (PTB) cu care se formează $PoCl_4.2PTB$, eter diizopropilic, acetilacetonă, metilizobutilcetonă, diizopropilcetonă (K. W. B a g n a l l și O. S. R o b e r t s o n — 1957, N. M a t s u u r a și M. H a i s s i n s k y —1958).

În primele cercetări s-a pus problema separării poloniului din fracțiunea de bismut, folosindu-se proprietățile diferite ale unor combinații ale acestora, ca sublimarea sulfurii de bismut și poloniu (mai volatilă) etc.

Separarea poloniului din fiole vechi de radon se face mojarîndu-le și atacîndu-le cu apă regală, sau HF 4% și HNO_3 10%, care dizolvă radiul D + E + F. Metalele grele ca mercurul (provenit din antrenarea vaporilor de înfiolare), cuprul etc., se precipită repetat cu hidroxid de amoniu sau hidrogen sulfurat. Radiul D se separă din soluția slab acidă, barbotînd un curent de hidrogen sulfurat după adaosul unei mici cantități de bismut sau de cupru, sau, mai bine, prin electroliză (G. B. P e g r a m și J. R. D u n n i n g—1935). Speciile de mai sus se pot extrage din soluție cu ditizonă sau cu alți dizolvanți și se pot chiar separa.

Bombardînd bismutul sau plumbul cu neutroni sau alte proiectile se poate obţine poloniu :

$$^{209}_{83}Bi + n = ^{210}_{83}Bi + \gamma \qquad ^{210}_{83}Bi \xrightarrow{-\beta^-} ^{210}_{84}Po$$

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He = ^{210}_{85}At + 3n \qquad ^{210}_{85}At \xrightarrow[\text{electroni}]{\text{captură de}} ^{210}_{84}Po$$

$$^{209}_{83}Bi + ^{2}_{1}D = ^{210}_{84}Po + n$$

$$^{208}_{82}Pb + ^{4}_{2}He = ^{210}_{84}Po + 2\,n$$

$$^{209}_{83}Bi + ^{1}_{1}H = ^{210}_{84}Po + \gamma$$

Cantitatea de poloniu formată în reactor prin bombardarea bismutului cu neutroni depinde de intensitatea fluxului şi de timp. Bismutul trebuie să fie pur. Acesta se introduce sub formă de cărămizi pe un suport de aluminiu. După expunere se separă de aluminiu mecanic, prin dizolvare sau topire. Se dizolvă bismutul (anodic, în HCl, apă regală etc.), se distruge acidul şi se depune spontan poloniul pe bismut în bare sau pudră, cînd are loc o îmbunătăţire a raportului Bi : Po. Depunerea se poate face şi pe argint. Se poate coprecipita cu clorură de staniu (II) etc. Se poate distila direct poloniul încălzind bismutul fără a-l aduce în soluţie într-o coloană de oţel (Mound Laboratory—1956).

Extragerea poloniului din pechblendă se face după principiul următor : după dezagregare prin topire alcalină cu carbonat de sodiu şi spălare cu apă, minereul este tratat cu acid sulfuric diluat. Aceasta dizolvă uraniul şi lasă în reziduu sulfaţii de plumb, calciu, bariu şi ai altor elemente grele inclusiv poloniul. Tratînd cu acid clorhidric se dizolvă ceilalţi sulfaţi şi rămîn cei ai metalelor alcalino-pămîntoase. Cu hidrogen sulfurat se precipită sulfurile de Po, Bi, Cu, Pb, Sb, As. Separarea poloniului este uşurată de faptul că el este depus cantitativ din soluţiile sale de argint, cupru şi nichel. Prin volatilizare într-un curent de hidrogen şi condensare pe o peliculă de colodiu se pot pune în evidenţă cel puţin 10^{-7} g de substanţă.

Purificare. Eliminarea ultimelor urme de suport se face prin depunerea spontană, electroliză, volatilizare, extragere cu dizolvanţi organici.

Practic pentru depunerea sa spontană se utilizează Ag, Ni, Cu, Bi, Te, Sb, Pb etc. Depunerea se face din soluţii de acid clorhidric sau azotic 0,1—1N şi acid acetic 1—2N. Prin depunerea pe argint sînt îndepărtaţi Bi, Cu, Pb, Zn etc. şi alte metale radioactive mai puţin nobile decît poloniul. Cuprul, mercurul şi telurul care se depun cu poloniul se reduc întîi la metal de către hidrazină în soluţie acidă.

Pentru obţinerea unor surse foarte pure, după depunerea spontană pe argint se depune electrolitic poloniul la catod sau anod. Cu densitate de curent 10^{-6} A/cm² din soluţie acetică se depune din RaD + RaE + RaF pe catod (Pt sau Au) numai ultimul, cu 10^{-5} A/cm² numai RaE + RaF şi cu

densitate mai mare, toate. Mediul azotic (0,5—1,5 N) este cel mai indicat. Se obțin surse foarte pure volatilizînd poloniul depus pe suporturi metalice nevolatile (Ni, Pt, Pd, Ag) și antrenînd vaporii cu un curent de gaz (H_2, N_2, CO_2) la 900—1000°C într-o aparatură de cuarț. Poloniul antrenat se depune pe o placă metalică răcită sau una de material plastic.

Metodele de extracție în dizolvanți organici au fost utilizate atît pentru separări preliminare cît și pentru purificări.

Obținerea metalului. Poloniul metalic se obține prin descompunerea sulfurii de plumb PbS la 275°C, cînd sublimă sulful și apoi la 450—500°C se volatilizează poloniul pentru a-l separa de sulfura de plumb provenită din dezintegrarea poloniului (K. W. Bagnall și D. S. Robertson —1957). Metalul se mai poate obține prin depunere catodică sau spontană înainte de autooxidarea sa la aer sub acțiunea razelor α proprii. Se poate obține prin reducere din soluții clorhidrice cu clorură de staniu (II), clorură de titan (III), acid hipofosforic, acid ditionos și în soluție alcalină de hidrazină și hidroxilamină (K. W. Bagnall, D. S. Robertson, M. A. A. Stewart—1959).

Proprietăți fizice. Se cunosc astăzi toți izotopii poloniului cu număr de masă între 199 și 218. Toți sînt radioactivi. Izotopii naturali au masele cuprinse între 210—217 și 218. Ceilalți sînt artificiali. Izotopul $^{211}_{84}Po$ are două forme izomere. Cel mai important izotop este radiul F ($^{210}_{84}Po$) pe care s-au studiat de fapt toate proprietățile.

Izotopii poloniului se obțin, în general, prin bombardarea bismutului sau plumbului cu neutroni sau helioni sau prin bombardarea platinei sau wolframului cu ioni accelerați $_{78}Pt\,(_{6}C, xn)\ _{84}Po$, $_{74}W\ (_{10}Ne, xn)\ _{84}Po$.

Toți izotopii suferă o dezintegrare α, cei cu număr de masă cuprins între 200—207 și 209 suferă o captură electronică, iar cei cu număr de masă 215 și 218 și o dezintegrare β^-. Radiul F($^{210}_{84}Po$) are perioada de dezintegrare cea mai lungă (138,4 zile). Un curie de $^{210}_{84}Po$ produce 27,24 cal/oră. Un miligram de $^{210}_{84}Po$ corespunde la 4,5 Ci, adică 10^{13} dezintegrări/min.

Poloniul prezintă o luminiscență care se observă ușor în întuneric datorită razelor α care excită prin fluorescență suportul și gazele. Razele α produc reacții chimice.

Proprietățile fizice și chimice s-au determinat pe cantități de micro sau milicurie, adică pe cantități imponderale, la scara indicatorilor radioactivi, deci sînt indirecte și nesigure. Razele α perturbă și falsifică rezultatele. De exemplu, pentru a determina structura unor compuși ca dioxid de poloniu, tetraclorură, tetrabromură de poloniu etc., s-a observat că după o oră de la preparare, structura lor este deja profund modificată.

Poloniul metalic ($^{210}_{84}Po$) există în două forme cristaline: α — Po cu structură cubică și β — Po cu structură romboedrică. Punctul de tranziție este 54°C. Densitatea formei α este 9,32 și a formei β este 9,51 g/cm³. Transformarea formei α în β s-a observat la măsurarea conductibilității electrice a unor filme de poloniu.

S-au găsit un mare număr de benzi ale poloniului care au fost atribuite formulei Po_2. Poloniul se topește la 254°C și fierbe la 965°C.

Proprietăți chimice. Compușii poloniului în treptele inferioare sînt mai ionici decît aceia ai telurului. Starea de valență șase este îndoielnică. Stările de oxidare comune sînt patru și doi. Astăzi, cînd poloniul se poate produce sintetic, prezintă importanță studiul lui ca atare și au pierdut din importanță metodele bazate pe utilizarea unor cantități imponderale (K. W. Bagnall—1957).

Metalul se acoperă la aer cu o pătură galbenă de oxid și cu una albă de azotat bazic datorită acțiunii razelor α asupra azotului. Poloniul formează cu bromul și clorul halogenurile respective. Se dizolvă în HCl 2N formînd la început o soluție roz-roșie de diclorură de poloniu care devine galbenă prin trecerea poloniului în stare tetravalentă.

Din măsurători de coeficient de difuziune s-a dedus valența doi în acid clorhidric. Din faptul că sincristalizează cu $(NH_4)_2TeCl_6$, $(NH_4)_2PbCl_6$ etc. dintr-o soluție clorhidrică cu clor în exces s-a dedus că există ionul $[PoCl_6]^{2-}$, în care valența poloniului este patru. Din experiențe de antrenare (de exemplu, de combinații complexe ale bismutului trivalent, cobaltului trivalent etc.) s-a dedus valența trei. Electrochimic s-au confirmat valențele doi și patru și nu se exclude valența trei. S-a studiat reducerea tetraclorurii de poloniu cu clorură de staniu (II) și cinetica oxidării inonilor Po^{2+} din care s-au tras concluzii asupra existenței valenței trei instabilă, pe lîngă valențele patru și doi. Din experiența nereușită a preparării trioxidului de poloniu (K. W. Bagnall și colab.—1958) s-a contestat existența valenței șase, deși extracția în anumiți dizolvanți arată că compușii tetravalenți pot fi oxidați de dicromat sau de săruri cerice la valențe superioare.

Se cunosc și poloniuri și o hidrură de poloniu gazoasă care pledează pentru valența minus doi. În soluție de acid clorhidric, poloniul migrează la catod și peste 0,2 N HCl migrează la anod.

Cu apa, sărurile sale hidrolizează, formînd săruri bazice sau un hidroxid insolubil, ceea ce rezultă din insolubilitatea unor săruri. Cu hidroxizii de sodiu și potasiu se formează Na_2PoO_3 sau K_2PoO_3. Se pare că între soluțiile acide care conțin ionii PoX_6^{2-} și cele alcaline conținînd ionii PoO_3^{2-} există o gamă de compuși, de săruri bazice și hidroxizi.

Din experiențe de dializă (F. Paneth—1913), metode fotografice (C. Chamié—1927) și centrifugare (C. Chamié și M. Guillot—1930) etc., s-a dovedit că soluțiile de poloniu imponderabile au un caracter coloidal, polidispers (I. E. Starik, N. I. Alekscenko și N. G. Rozovskaia—1957).

Prin măsurări de adsorbție, I. E. Starik a arătat că la anumite *p*H-uri poloniul se găsește în stare coloidală. Poloniul ionic este adsorbit mai puternic decît cel coloidal, după cum rezultă din experiențe de desorbție.

Depunerea spontană pe Fe, Ni, Cu și Ag se datorește unui proces de deplasare electrochimică, pe cînd cea pe metale nobile unui proces de absorbție. Potențialele critice de depunere variază cu mediul, cu natura electro-

dului, cu concentrația și starea suprafeței, cu procesele la care a fost supusă (A. C o c h e și M. H a i s s i n s k y — 1946).La aceste concentrații mici nu este valabilă legea lui Nernst, adică potențialul critic devine mai pozitiv cînd scade concentrația. Reducători ca acidul oxalic, teluros, apa oxigenată inhibă depunerea anodică.

Există puține date asupra repartiției poloniului între apă și dizolvanți organici, deoarece aceștia sînt distruși de razele α.

Proprietăți fiziologice. Poloniul are o acțiune toxică asupra ființelor datorită razelor α pe care le emite. Injectarea unor doze mici produce scăderea leucocitelor, apoi o leucopenie urmată de moarte la doze mai mari. Poloniul se repartizează preferențial în țesuturi. În urma unei injecții cu poloniu se pot produce infecții pulmonare, hemoragia plămînilor, edemuri, impotență etc. Contactul mai îndelungat cu pielea nu favorizează o penetrație rapidă în organism. O concentrație de $2 \cdot 10^{-7}$ μCi/l este doza maximă permisă în aer. Se poate suporta în organism maximum 0,003 μCi/kg fără pericol. Totul se manipulează în camere închise, cu mănuși. Dacă pe piele cade o picătură dintro soluție ce conține o sare de poloniu, aceasta trebuie spălată cu HCl 6 — 12N sau cu un amestec de acid cu agent detergent.

Recunoaștere și determinare. Se poate determina prin depunere spontană sau prin electroliză. De asemenea, ditioniții, sulfiții acizi, clorura de staniu (II), triclorura de titan în mediu acid, hidrazina, hidroxilamina în mediu alcalin îl reduc la metal, din sărurile sale. Reducînd acidul selenos cu dioxid de sulf, poloniul imponderal se absoarbe aproape total pe selen. Sărurile de poloniu tetravalent hidrolizează ușor. Dozarea poloniului se face cu metodele indicate pentru emițătorii α: cameră de ionizare cu electrometru pentru cantități de ordinul microcurie-ului, contori H. Geiger—W. Müller, contor cu scintilație, contori proporționali sau autoradiografici pentru cantități foarte mici și instalații calorimetrice pentru cantități mai mari.

Întrebuințări. Poloniul este un emițător α practic pur, cu o activitate specifică și perioadă relativ lungă. Este o sursă bună în experiențele cu raze α din fizica nucleară. Razele α emise de poloniu au fost utilizate la descoperirea neutronului și a radioactivității artificiale. Elementele ușoare emit neutroni în contact cu poloniul:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}n$$

Acestea constituie deci surse de neutroni. De obicei în acest scop se încorporează poloniul în beriliu (electrochimic, depunere spontană, reducere etc.). Razele α ale poloniului fiind foarte omogene se folosesc pentru etalonarea plăcilor nucleare. Căldura degajată la dezintegrare a fost folosită pentru a face termocupluri care să furnizeze tensiuni joase. S-a folosit la fabricarea aliajelor electrozilor din bujiile de aprindere. Razele α micșorează tensiunea de ruptură. Prin activare cu poloniu (reacții α, n sau α, p) se obțin radioelemente. Se folosește în medicină pentru studiul metabolismului.

COMBINAȚIILE POLONIULUI CU HIDROGENUL

Dihidrura de poloniu PoH_2. F. P a n e t h (1918) a preparat dihidrura de poloniu în cantități de circa 10^{-8}g dizolvînd magneziul pe care era depus poloniul, în acid clorhidric și antrenînd gazul cu un curent de azot. Un electroscop permite măsurarea cantității formate. Se mai poate obține pe o lamă de platină pe care a fost depus poloniul, care funcționează drept catod într-o soluție sulfurică. Poloniul de pe lama de platină reacționează cu hidrogenul format la catod. Este instabilă și sensibilă la umiditate. Nu s-a preparat hidrura în cantități ponderabile.

Poloniuri. Poloniura de disodiu Na_2Po a fost preparată prin contactul direct al elementelor (B r o c k l e h u r s t și V a s s a m i l l e t—1948). S-a mai obținut Na_2Po prin dizolvarea telurului metalic în hidroxid de sodiu în prezență de ditionit de sodiu și poloniu pe baza izomorfismului telururii cu poloniura respectivă (V. G. K h l o p i n și A. G. S a m a r t z e v a—1935):

$$Po + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = Na_2Po + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$$

Poloniura de mercur, HgPo, se prepară prin distilarea componenților la 200°C. În soluție acidă în contact cu mercurul, poloniul trece în faza metalică. Poloniura de mercur cristalizează în rețea de tip clorură de sodiu. Poloniura de plumb PbPo se prepară prin metoda de mai sus și cristalizează în același tip de rețea. Ea se formează cu ocazia transformării radioactive a poloniului în radiu G(Pb). Se mai cunosc MgPo, CaPo, SrPo, ZnPo, BaPo, CdPo, Ag_2Po, NiPo, $NiPo_2$, $PtPo_2$, B_2Po.

OXIZII ȘI HIDROXIZII POLONIULUI

Hidroxidul de poloniu (II) $Po(OH)_2$. Se obține prin acțiunea hidroxidului de potasiu asupra unei soluții de culoare roz, de diclorură de poloniu. Se formează un precipitat brun ce ar putea fi $Po(OH)_2$.

Dioxidul de poloniu PoO_2. Se obține încălzind metalul în oxigen la 250°C sau descompunînd azotatul. Compoziția compusului rezultat se determină prin măsurarea cantității de oxigen ce reacționează cu o cantitate cunocută de poloniu. Există într-o formă cubică și alta tetragonală a cărei compoziție este încă neclară. Este redus de hidrogen și de hidrogenul sulfurat. Culoarea variază de la galben la roșu cărămiziu. Forma galbenă este cubică cu fețe centrate, iar cea roșie tetragonală.

Hidroxidul poloniului tetravalent. Din comportarea sărurilor de poloniu și din analogia cu telurul s-a dedus existența oxidihidroxidului de poloniu $PoO(OH)_2$. Nu se dizolvă în amoniac ci se dizolvă în hidroxid de potasiu formînd un polonit:

$$PoO(OH)_2 + 2KOH \rightleftarrows K_2PoO_3 + 2H_2O \qquad K = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$$

S-a formulat şi ca tetrahidroxid de poloniu $Po(OH)_4$.

Trioxidul de poloniu PoO_3. Se formează prin depunere anodică. Sincristalizarea poloniului cu telurat de plumb sau potasiu în soluţie azotică sugerează existenţa poloniaţilor izomorfi cu $PbTeO_4$ şi $K_2TeO_4 \cdot 3H_2O$ (A. G. Samartzeva—1941).

COMBINAŢIILE POLONIULUI CU HALOGENII

Halogenurile poloniului (II) se aseamănă cu cele ale plumbului şi se deosebesc de cele ale telurului. Dihalogenurile şi tetrahalogenurile poloniului sînt compuşi volatili. Există indicaţii indirecte asupra existenţei hexafluorurii de poloniu PoF_6 (B. Weinstock şi C. L. Chernick —1960).

Tetraclorura de poloniu $PoCl_4$. Tetraclorura de poloniu a fost preparată în cantităţi de miligrame, încălzind metalul în exces de clor la 200°C sau dizolvîndu-l în acid clorhidric şi evaporînd într-o atmosferă de tetraclorură de carbon. Se mai prepară tratînd dioxidul de poloniu cu vapori de tetraclorură de carbon la 200°C sau tratînd dioxidul de poloniu cu acid clorhidric. O serie de agenţi cloruranţi ca tetraclorura de carbon, pentaclorura de fosfor, clorura de tionil transformă dioxidul de poloniu în tetraclorură de poloniu.

Este un compus solid, galben, clar, cu o simetrie redusă (monoclinică sau triclinică). Se topeşte în tub închis la 294°C şi fierbe la 390°C. La topire prin ridicarea temperaturii îşi schimbă culoarea, probabil ca urmare a descompunerii.

Este higroscopică şi hidrolizează. Staritzky (1951) a preparat în cantităţi de miligrame compuşii de tipul $M_2[PoCl_6]$, unde M = Cs, Rb, K, NH_4 sau $(CH_3)_4N$. Aceştia sînt coloraţi în galben şi izomorfi cu cei de telur. S-a determinat constanta echilibrului :

$$Po^{4+} + 6Cl^- \rightleftarrows PoCl_6^{2-} \qquad K = 10^{11}$$

Diclorura de poloniu $PoCl_2$. Diclorura de poloniu s-a obţinut prin descompunerea termică a tetraclorurii sau prin reducerea acesteia cu dioxid de sulf, hidroxilamină sau trioxid de diarsen. Este un compus solid, roşu oranj, cu densitatea 6,55.

Prin dizolvare în acid clorhidric se oxidează la Po(IV). Se oxidează cu apa oxigenată şi clor. Încălzită cu amoniac la 200°C se formează un compus brun negru de $PoCl_2 . 2NH_3$, prin analogie cu telurul.

Tetrabromura de poloniu $PoBr_4$. Tetrabromura de poloniu se obţine încălzind dioxidul de poloniu cu acid bromhidric gazos, anhidru sau prin metode asemănătoare clorurii, sau evaporînd soluţiile obţinute la dizolvarea metalului în acid bromhidric.

Este un compus solid roşu clar. Se topeşte la 324°C şi se volatilizează la 360°C sub 200 mm Hg. Se oxidează în aer la 250°C la oxid.

Este higroscopică şi hidrolizează. Tetrabromura este solubilă în alcool, acetonă. Este cubică cu feţe centrate. S-au preparat hexabromopolonaţi (IV) de amoniu, potasiu, rubidiu şi cesiu. Diclorura reacţionează cu bromul formînd probabil $PoBr_2Cl_2$. Amoniacul uscat reacţionează la 100°C cu tetrabromura de poloniu spre a forma $(NH_4)_2$ $[PoBr_6]$.

Dibromura de poloniu $PoBr_2$. Se prepară prin metode analoge diclorurii. Este un compus solid, de culoare brună-purpurie. Se dizolvă în cetone.

Tetraiodura de poloniu PoI_4. Tetraiodura de poloniu se obţine prin combinarea elementelor sub presiune redusă la 40°C, prin acţiunea HI 0,1N asupra dioxidului, dihidroxidului sau prin precipitare cu iodură de potasiu dintr-o soluţie de tetraclorură de poloniu.

Este un compus solid de culoare neagră-gri. Este solubilă în alcool şi acetonă. Se dizolvă în acid iodhidric:

$$PoI_4 + 2I^- \rightleftarrows PoI_6^{2-} \quad K = 5{,}9 \cdot 10^{-3}.$$

Tetraiodura de poloniu se dizolvă în iodură de potasiu, rubidiu sau cesiu cu formare de săruri. Este redusă la metal de un curent de hidrogen sulfurat cald. Existenţa hexaiodopolonatului (IV) de cesiu $Cs_2[PoI_6]$ s-a dovedit prin cristalizarea $Cs_2[TeI_6]$ dintr-o soluţie de $H_2[TeI_6]$ şi $H_2[PoI_6]$ ipotetic (O. M. Janovic—1956).

Azotaţii de poloniu. În soluţia azotică poloniul migrează la catod. Azotatul de poloniu este greu solubil. Compoziţia azotaţilor de poloniu este variabilă. S-au scris formule ca $Po(NO_3)_4$ (K. W. Bagnall şi R. W. M. D'Eye—1954) şi chiar un ion complex $[Po(NO_3)_5]^-$. La analiza azotaţilor s-au obţinut raporturi variabile $NO_3/Po = 1{,}5-0{,}5$. S-a admis că azotaţii de poloniu sînt polimeri sau dimeri bazici, legaţi prin punţi de oxigen (K. W. Bagnall şi colab.—1958).

Sulfaţii de poloniu. Tratînd tetraclorura sau tetrahidroxidul de poloniu cu acid sulfuric 0,5—1 N se formează sulfaţi hidrataţi $Po(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ sub forma unor solide albe, insolubile în acetonă şi alcool etilic şi solubile în acid clorhidric. Prin acţiunea acidului sulfuric diluat se formează sulfat bazic $2PoO_2 \cdot SO_3$, care este un compus solid alb. Se cunoaşte şi un selenat bazic analog.

Sulfura de poloniu PoS. Prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra soluţiilor acide ale clorurilor de poloniu tetra sau divalent se formează sulfura de poloniu. Sulfura este solubilă în acid clorhidric. Produsul său de solubilitate este $5{,}5.10^{-29}$. Bromul, hipocloritul de sodiu, apa regală o descompun. Prin încălzire la 275°C sub presiune joasă, sulful sublimă şi rămîne un reziduu de poloniu şi sulfură de plumb provenită din dezintegrarea radioactivă.

COMBINAŢII ORGANICE ALE POLONIULUI

Dimetilpoloniul $Po(CH_3)_2$ se prepară prin acţiunea sulfatului de metil $(CH_3)_2SO_4$ asupra telururii de disodiu Na_2Te saturată cu hidrogen şi conţi-

nînd cantități imponderale de poloniu. Compusul este volatil. Prin tratarea unei soluții de $Na_2Te(Po)$ saturată cu hidrogen cu clorura de dimetil-benzil-amoniu se formează dibenzil-poloniul $Po(C_6H_5CH_2)_2$.

Oxalatul de poloniu poate fi preparat la scara indicatorilor radioactivi, dizolvînd depozitele de poloniu pe aur, în acid oxalic. În soluții de acid oxalic poloniul migrează la anod, ceea ce indică prezența lui într-un ion complex. Datorită antrenării de către oxalați de ytriu, lantan și scandiu din soluții oxalice rezultă că poloniul este în stare trivalentă.

Dietilditiocarbamatul de poloniu se obține tratînd soluțiile slab acide cu dietilditiocarbamatul de sodiu. Fiind antrenat în cloroform de dietilditiocarbamații de cobalt sau bismut, rezultă valența trei și compoziția $Po\left(S-CS-N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right)_3$ pe cînd din adsorbție pe amberlit IR 120 rezultă că un singur radical este legat de poloniu.

A fost de asemenea preparat acetilacetonatul de poloniu prin acțiunea acetilacetonei asupra tetrahidroxidului de poloniu și evaporarea dizolvantului. Pe lîngă acetilacetonatul poloniului tetravalent se prepară și un acetilacetonat prin acțiunea acetilacetonei asupra $PoO(OH)_2$ (M. Servigne—1934). Acesta s-a mai obținut prinantrenare în cloroform sub forma cristalelor mixte (Sc, Po) $(C_5H_7O_2)_3$.

4

GRUPA A V-A PRINCIPALĂ

Fac parte din grupa a V-a principală elementele : azot, fosfor, arsen, antimoniu și bismut. Configurația electronică a ultimului strat al acestor elemente este ns^2np^3 (tabelul 79).

Tabelul 79. **Configurația electronică a elementelor din grupa a V-a**

Elementul	1	2		3			4				5			6	
	s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*
Azot	2	2	3												
Fosfor	2	2	6	2	3										
Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3							
Stibiu	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
Bismut	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3

De la azot la bismut, proprietățile fizice ale elementelor (tabelul 80) variază regulat de la proprietăți nemetalice la proprietăți metalice. Masa specifică crește repede de la 0,96 (pentru azotul solid la punctul de topire) la 9,80 pentru bismut. Punctele de topire și de fierbere cresc numai pînă la antimoniu și apoi scad, bismutul avînd un punct de topire destul de scăzut. Arsenul nu se topește la presiunea normală, ci sublimă la 633°C. Sub o presiune de 36 atm se topește la 817°C.

Toate aceste elemente, afară de bismut, există în mai multe modificații. Stabilitatea formei nemetalice scade cu masa atomică, deci caracterul metalic crește de la azot la bismut. Tendința de a ceda electroni este mai pronunțată la elementele grupei a V-a principale în raport cu elementele grupelor a VI-a și a VII-a principale, cum rezultă din potențialele de ionizare. Din această cauză, combinațiile oxigenate ale elementelor grupei a V-a principale sînt mai stabile decît ale elementelor grupelor a VI-a și a VII-a principale. Variația unor proprietăți este foarte regulată în grupă (tabelul 81).

Interesant este faptul că formele metalice ale acestor elemente au toate o structură stratificată care amintește pe cea a grafitului. Fiecare

strat constă din atomi plasați în vîrfurile unor hexagoane care se leagă între ele. Atomii unui strat se găsesc în mod succesiv în două plane. Fiecare atom este legat prin cîte trei legături de trei atomi din straturile vecine. Straturile sînt deplasate astfel încît un atom dintr-un strat să cadă în

Tabelul 80. **Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a V-a**

Proprietățile	Azot	Fosfor	Arsen	Stibiu	Bismut
Molecula gazoasă	N_2	$P_4 \rightleftarrows P_2$	$As_4 \rightleftarrows 2As_2$	$Sb_4 \rightleftarrows 2Sb_2$	$Bi_2 \rightleftarrows 2Bi$
Volumul atomic, ml	15,95	16,9 (alb)	13,13 (met)	18,5 (met)	21,32
Punctul de topire, °C	−210,0	44,1	814,5	630,5	271
Punctul de fierbere, °C	−195,8	280,5	610 (subl.)	1440	1420
Densitatea (lichid)	0,808	1,82 (alb)	5,7 (met)	6,58 (met)	9,8
Densitatea (gaz)	1,2506	2,34 (violet)	3,9 (galben)	5,3 (galben)	—
Raza covalentă, Å	0,74	1,10	1,21	1,41	1,52
,, cristalină Å					
,, ,, A^{3-}	1,71	2,12	2,22	2,45	—
,, ,, A^{3+}	—	—	0,69	0,90	1,20
,, ,, A^{5+}	0,11	0,34	0,47	0,62	0,74
Potențialul de ionizare, eV	14,54	11,0	~10	8,64	~8
Electronegativitatea	3,0	2,1	2,0	1,8	—
Capacitatea calorică, cal/g	—	0,189	0,082	0,050	0,029
Starea de agregare	gaz	solid	solid	solid	solid
Culoarea	incolor	incolor sau roșu	galben sau gri	galben sau alb-albastru	gri roșu

Tabelul 81. **Variația unor proprietăți ale combinațiilor elementelor din grupa a V-a**

Proprietățile	Azot	Fosfor	Arsen	Stibiu	Bismut
Caracterul metalic			Crește →		
Stabilitatea gradului de oxidare −3			Scade →		
Bazicitatea hidrurii	Bazică	Bazică	Neutră	Neutră	Neutră
Stabilitatea gradului de oxidare +3			crește →		
Caracterul M_2O_3	Acid	Acid	Acid	Amfoter	Bazic
Stabilitatea gradului de oxidare +5			descrește →		
Aciditatea M_2O_5			descrește →		
Afinitatea față de elementele electro-pozitive			scade →		
Afinitatea față de elementele electro-negative			crește →		

centrul hexagonului din celălalt strat (fig. 177). Distanța dintre straturi crește cu masa atomică și o dată cu aceasta cresc conductibilitatea electrică și caracterul metalic.

Electronegativitățile elementelor ușoare din această grupă principală în scara lui Pauling, sînt destul de mari, deci aceste elemente nu pierd electroni pentru a forma ioni pozitivi. Bismutul, și în mai mică măsură antimoniul și arsenul, formează ioni pozitivi. În timp ce azotul este net nemetalic, fosforul posedă o varietate metalică puțin cunoscută. Pentru arsen și antimoniu varietatea nemetalică este instabilă. Pentru bismut nu se cunoaște decît o varietate metalică.

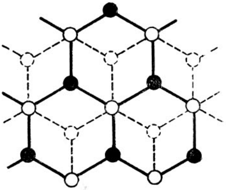


Fig. 177

Proprietățile oxizilor de tipul M_2O_3 devin din ce în ce mai bazice și caracterul salin al combinațiilor respective se accentuează. În timp ce halogenurile de azot și de fosfor sînt compuși aproape pur covalenți, triclorura de arsen și mai ales triclorura de antimoniu posedă deja un caracter ionic, iar triclorura de bismut este o adevărată sare, deși este hidrolizată în soluție apoasă.

Ionii N^{3-}, P^{3-} și As^{3-} nu există decît în stare solidă în azoturile, fosfurile și arsenurile metalice. Aceste combinații ce corespund formulei generale M_3X au structură tipică de săruri. Astfel, Li_3N formează o rețea cu un caracter pronunțat ionic (E. Zintl — 1935). Se cunosc, în special structurile combinațiilor cu magneziu care sînt asemănătoare cu cele ale oxizilor elementelor rare. Această analogie scoate în evidență caracterul lor heteropolar. Aceste combinații hidrolizează ușor dînd hidruri și oxizi metalici. Nestabilitatea acestor ioni în soluție apoasă se explică prin faptul că ei posedă trei sarcini negative în exces față de numărul sarcinilor pozitive din nucleu.

Aceste elemente funcționează cu stările principale de valență -3, $+3$ și $+5$. Aceste stări pot fi corelate cu configurația electronică a elementelor care au cinci electroni în stratul exterior, dintre care doi electroni s și trei electroni p. Valența -3 se explică prin lipsa a trei electroni pentru completarea configurației de gaz nobil următor în sistem. Stabilitatea stării $+3$ pentru toate elementele este sugerată de configurația p^3. Azotul, în mod deosebit, prezintă și stările $+1$, $+2$ și $+4$, fosforul stările $+1$ și $+4$, antimoniul $+4$.

Configurația stratului exterior al azotului este $(2s)^2\ (2p_x)\ (2p_y)\ (2p_z)$. Aceasta conține trei electroni impari și deci azotul poate forma trei legături covalente. Deoarece prin excitare un electron s se împerechează cu unul p, înseamnă că pe această cale nu se pot crea noi posibilități de legătură. Azotul poate forma maximum patru legături covalente în cazul

în care poartă o sarcină pozitivă în urma ionizării unui electron. Acest ion N^+ are configurația $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Avînd orbitalii liberi în stratul de valență, fosforul și celelalte elemente pot funcționa prin excitare, pentavalent. În aceste condiții fosforul, de exemplu poate avea configurația : $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d$. Se formează compuși de tipul MX_5. Valența cinci se poate manifesta rar, fie datorită volumului prea mic al atomului M, fie datorită volumului prea mare al atomilor sau radicalilor X cu care se asociază. Se cunosc compuși de tipul MX_5 cu halogeni care posedă volum mic.

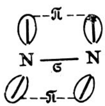
Azotul nu poate forma combinații de acest tip, adică nu poate fi pentacovalent datorită faptului că nu posedă orbitali d în stratul de valență și nu poate utiliza orbitali din stratul exterior L pentru formarea de covalențe. Prin această comportare el se deosebește de restul elementelor din grupă în acord cu regula conform căreia toate elementele perioadei a doua (fluorul, oxigenul, carbonul, borul) prezintă caractere speciale față de elementele următoare din grupă.

Azotul formează legături duble sau triple prin orbitalii p cu el însuși, de exemplu $N \equiv N$, diazometanul $H_3C - N = N - CH_3$ etc., pe cînd celelalte elemente din grupă nu formează legături duble decît cu oxigenul, azotul și sulful folosind orbitali d în sisteme conjugate. Astfel de sisteme sînt oxiacizii, clorurile de fosfornitril, oxizii etc. Arsenometanul $(AsCH_3)_n$ nu are o structură similară azometanului, adică nu conține legături duble $As = As$.

O explicație a lipsei de legături duble între atomii identici omologi ai azotului se poate da pe baza volumului atomic mare al acestor elemente. În aceste condiții, după formarea primei legături ceilalți orbitali p nu se mai pot suprapune spre a forma o legătură π stabilă.

Structura elementelor relevă și ea deosebirea dintre azot și omologii săi. Azotul formează molecule diatomice N_2.

Cei doi atomi de azot sînt legați în moleculă printr-o legătură σ și două legături π : $N \equiv N$:



Această moleculă este foarte stabilă. Disocierea ei necesită 170,2 kcal/mol. Această stabilitate extremă nu se datorește atomilor care sînt destul de activi ai moleculei, ci legăturilor respective care sînt foarte puternice. Aceasta înseamnă că orbitalii p suferă o întrepătrundere foarte puternică.

Restul elementelor formează molecule tetraatomice P_4, As_4, Sb_4, Bi_4 la temperatură joasă cu o instabilitate crescîndă în această ordine. Moleculele tetraatomice au formă tetraedrică. Aceste molecule tetraatomice se disociază pe măsura ridicării temperaturii vaporilor respectivi. În stare

solidă, cel puțin fosforul și arsenul, formează molecule tetraatomice, iar în stare lichidă cel puțin fosforul. În toate aceste structuri, fiecare atom este legat prin trei legături σ cu trei atomi identici. Alotropia fosforului, arsenului și antimoniului este complicată.

Elementele acestei grupe nu formează combinații între ele, însă arsenul formează cu antimoniul și antimoniul cu bismutul cristale mixte.

Elementele acestei grupe își completează octetul, în general, prin formarea unor legături covalente. Numărul de legături covalente este fixat prin regula octetului. În acest caz regula octetului este $8 - n = 8 - 5 = 3$. Pentru aceasta ele utilizează cei trei electroni *p* și numai printr-o activare excepțională pot utiliza și electronii *s*.

Tabelul 82. **Proprietățile fizice ale hidrurilor elementelor din grupa a V-a**

Proprietatea	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Punctul de fierbere, °C	−33,3	−87,4	−58,5	−17,0	+22
Punctul de topire, °C	−77,7	−132,3	−111,2	−88,5	—
Temperatura critică, °C	132,5	52,0	—	—	—
Densitatea lich. la p. t., g/cm³	0,681	0,765	1,621	2,204	—
Momentul de dipol (gaz), D	1,44	0,55	0,15	—	—
Căldura de formare, kcal/mol	−11	6	43	35	—
Constanta lui Trouton	23,6	20,6	20,3	19,8	—
Căldura de topire, kcal/mol	5,65	3,83	4,34	5,08	—

Aceste elemente formează hidruri de tipul RH_3. Proprietățile fizice ale acestor hidruri sînt trecute în tabelul 82 pentru comparație. Se observă că punctele de topire, de fierbere, căldura de topire scad de la amoniac la hidrogen fosforat și apoi cresc. Aceasta se explică prin faptul că amoniacul este asociat. Interpretarea este susținută și de valoarea mare pentru amoniac a constantei lui Trouton. Amoniacul este o combinație exotermă în raport cu elementele componente, în timp ce PH_3, AsH_3, SbH_3 și într-o măsură mare și BiH_3 sînt combinații endoterme. Deci stabilitatea lor scade pe măsura creșterii electropozitivității. Cu alte cuvinte, afinitatea acestor elemente pentru hidrogen scade în grupă.

În toate hidrurile atomul central posedă un dublet neparticipant care poate capta un proton spre a forma ioni „oniu". Se cunosc, de exemplu ioni amoniu NH_4^+, fosfoniu PH_4^+. Tendința de captare a protonului, adică bazicitatea hidrurilor scade de la amoniac la fosfină. Bazicitatea hidrogenului arseniat este atît de slabă, încît ionul arsoniu AsH_4^+ nu a putut fi identificat decît spectroscopic, iar ionul stiboniu se pare că nu există.

Hidrurile propriu-zise au caracter slab acid. Datorită acestui fapt se cunosc săruri ca: KNH_2, $NaNH_2$, $NaPH_2$. Cu radicali organici aceste elemente formează combinații de tipul XR_3, care pot fi considerate ca provenind de la hidrurile respective în care atomii de hidrogen se înlocuiesc

cu radicali organici. Se obțin astfel amine NR_3, fosfine PR_3, arsine AsR_3, stibine SbR_3 și bismutine BiR_3. Unele dintre aceste combinații ca de exemplu trifenilfosfina $P(C_6H_5)_3$ sînt combinații destul de stabile.

Cu excepția bismutinelor, și aceste combinații sînt nesaturate din punct de vedere coordinativ, transformîndu-se în săruri „oniu" prin adiția unui ion sau radical la dubletul neparticipant.

Covalența trei se mai manifestă și în combinațiile cu halogenii: NCl_3, PCl_3, $AsCl_3$, AsF_3 etc. Aceste molecule au o structură de piramidă triunghiulară. Cei trei electroni *p* ai azotului, fosforului, arsenului etc. se pun în comun cu electronii halogenilor. Elementul grupei a V-a principale ocupă vîrful acestei piramide. Structurile acestor combinații, ca de altfel și ale hidrurilor, se pot considera ca niște tetraedre în care elementul grupei a V-a principale ocupă centrul, iar unul din vîrfuri este ocupat de cei doi electroni neparticipanți ai unui orbital *s*. Atît hidrurile cît și halogenurile respective prezintă momente de dipol apreciabile, ceea ce reflectă o structură piramidală.

Comportarea acestor halogenuri în secvența fosfor-bismut scoate în evidență în mod pregnant o scădere progresivă a caracterului nemetalic și apariția unui caracter metalic. Aceasta se poate constata studiind acțiunea apei asupra acestor halogenuri: triclorura de fosfor se comportă net ca o clorură acidă, adică este hidrolizată total în acid fosforos și clorhidric:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

În cazul triclorurii de arsen se stabilește un echilibru între ionii As^{3+} și AsO_3^{3-}:

$$As^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows AsO_3^{3-} + 6H^+$$

ceea ce indică un caracter amfoter al trihidroxidului $As(OH)_3$. Hidroliza triclorurii de antimoniu și a triclorurii de bismut se oprește la un stadiu intermediar cu formarea cationilor oxigenați, antimonil SbO^+ sau bismutil BiO^+. În soluție există o anumită concentrație de ioni Sb^{3+} și Bi^{3+}:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

Trihalogenurile acestor elemente sînt și ele nesaturate, întrucît elementele acestei grupe pot forma și pentahalogenuri. Se cunosc, de exemplu, pentahalogenurile: PF_5, PCl_5, AsF_5 și $SbCl_5$. În acest caz, la formarea legăturilor participă și un orbital $d(3d, 4d$ sau $5d)$. Unul dintre electronii *s* este excitat pe un orbital *d* creindu-se noi posibilități de legătură. Azotul nu formează pentahalogenuri, datorită faptului că nu posedă orbitali *d*.

Structura pentahalogenurilor este bipiramidală-trigonală. Aceste structuri sînt neobișnuite și puțin stabile, deoarece la trecerea în stare solidă se adoptă structuri mai simetrice tetraedrice și octaedrice și are loc totodată o ionizare anormală. Astfel, de exemplu, pentaclorura de fosfor solidă constă din ioni PCl_4^+ și PCl_6^-.

Față de halogeni, elementele din grupa a V-a principală posedă uneori numere de coordinație, diferite și mai mari decît numerele de coordinație față de oxigen. Aceasta se manifestă mai ales în cazul fluorurilor și clorurilor și se atribuie volumului mai mic al halogenilor respectivi.

Aceste elemente formează oxizi. Toți oxizii azotului sînt endotermi și se obțin prin metode indirecte, pe cînd reacțiile celorlalte elemente cu oxigenul sînt exoterme (tabelul 83).

Tabelul 83. **Căldura de formare ΔH a oxizilor elementelor din grupa a V-a, kcal/atom-g**

Combinația	ΔH	Combinația	ΔH
N_2O	− 9,5	As_2O_3	+ 74
NO	− 21,8	As_2O_5	+109
N_2O_3	− 11,1	Sb_2O_3	+ 82
NO_2	− 8,0	Sb_2O_5	+115
N_2O_5	− 0,6	Bi_2O_3	+ 67
P_2O_3	—	Bi_2O_5	—
P_2O_5	+180		

Reacția fosforului cu oxigenul este una dintre cele mai exoterme reacții cunoscute. Cu excepția pentaoxidului de diazot, oxizii azotului sînt gaze la temperatura obișnuită, pe cînd toți ceilalți sînt combinații solide în mod obișnuit. În stare gazoasă oxizii azotului sînt monomeri pe cînd cei ai fosforului, arsenului și antimoniului sînt polimeri. Aceste deosebiri provin din faptul că molecula de azot este foarte stabilă în raport cu moleculele celorlalte elemente din grupa a V-a principală și azotul posedă o electronegativitate mare în comparație cu restul elementelor grupei.

În general se știe că între elemente cu electronegativități mari (oxigen și fluor sau clor, azot și clor) se formează combinații endoterme, pe cînd între elemente care prezintă diferențe mari de electronegativitate (oxigen și iod, azot și fluor) se formează combinații exoterme.

În nici un oxid al azotului numărul de coordinație nu depășește cifra trei. În general acesta crește în grupă pe măsura creșterii volumului atomic. În cazul azotului, spre deosebire de alte elemente din grupă, regula octetului de valență este strict respectată. Numărul de coordinație anormal, adică trei, al azotului se explică prin tendința de a forma legături duble $N = O$ care se stabilizează prin rezonanță și impun compusului o formulă plană.

Celelalte elemente: fosforul, arsenul, antimoniul și bismutul nu formează astfel de legături prin orbitali *p*. Ca atare, oxizii acestor elemente au structuri foarte diferite de ale oxizilor azotului. Se știe, de pildă, că motivul structural în rețeaua cristalină a anhidridei fosforoase P_2O_3 este dat de molecula dublă P_4O_6, în care există numai legături simple

P — O. În pentaoxid, la legăturile duble care apar contribuie orbitalii *d*. Anhidridele de tipul X_2O_5 sînt de asemenea tipice pentru această familie.

În combinațiile pentavalente cu halogenii PF_5, PCl_5, PBr_5, AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$ regula octetului este depășită întrucît în jurul fosforului există 10 electroni. Lucrurile stau la fel și în cazul oxizilor acestor elemente. Deși bismutul nu formează pentahalogenuri, posedă un număr de coordinație cinci și chiar șase în numeroase săruri complexe, ca de exemplu $K_3[BiI_6)]$.

Hidroxizii pe care îi formează aceste elemente în stare de valență cinci au toți caracter acid :

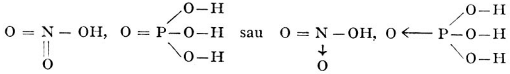
$NO_2(OH)$	$PO(OH)_3$	$AsO(OH)_3$	$H[Sb(OH)_6]$	$Bi_2O_5 \cdot H_2O$
acid azotic	acid fosforic	acid arsenic	acid antimonic	acid bismutic (?)

Conform unei reguli generale, caracterul acid al hidroxidului într-o grupă principală a sistemului periodic scade pe măsura creșterii numărului de ordine. Acidul azotic este un acid puternic, acidul fosforic este un acid de tărie medie și ceilalți hidroxizi sînt toți acizi slabi pînă la foarte slabi. Existența acidului bismutic este chiar îndoielnică.

Elementele grupei a V-a principală formează un număr mare de oxiacizi. Unii dintre aceștia se cunosc numai în soluție sau numai sub formă de săruri. În oxiacizii săi azotul este tricoordinat pentru motivele indicate mai sus. Fosforul și arsenul posedă numărul de coordinație patru în oxiacizii respectivi și în anionii acestora. Cei patru atomi de oxigen sînt plasați în vîrfurile unui tetraedru regulat. În cazul fosforului mai ales, se cunosc o serie de acizi polifosforici și polimetafosforici, în care tetraedre PO_4 se leagă între ele liniar sau ciclic printr-un vîrf al tetraedrului.

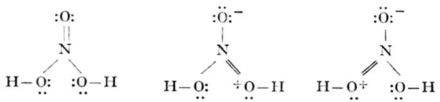
Numărul de coordinație este determinat în primul rînd de raportul razelor. Aplicînd regula rapoartelor critice ale lui J.H. Lambert se observă că raportul razelor $r_{As^{5+}} : r_{O^{2-}} = 0{,}33$, cifră care necesită numărul de coordinație patru, iar raportul razelor $r_{Sb^{5+}} : r_{O^{2-}} = 0{,}44$, care cere numărul de coordinație șase. Se constată că în realitate există anionii PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} și $[Sb(OH)_6]^-$.

În teoria clasică a valenței, numărul de covalențe coordinative sau numărul de acceptori este prevăzut de regula : numărul grupei minus patru, $5 - 4 = 1$. În acest sens, pentru anionii respectivi formulele se scriu cu legătură dublă care respectă în mod formal pentavalența elementelor acestei grupe sau cu legături semipolare. Astfel de exemplu pentru acizii azotic și fosforic se poate scrie :



Aceste formulări sînt în dezacord cu realitatea, deoarece reflectă legături diferite în moleculă între ionul central și oxigen, pe cînd în realitate ele sînt echivalente.

Pentru acidul azotic s-au scris structuri de tipul:



care luate concomitent în considerare ar explica echivalenţa legăturilor.

În ionii PO_4^{3-} şi AsO_4^{3-} participă la formarea legăturilor cîte un orbital $3d$ şi respectiv $4d$. Aceşti ioni au structuri tetraedrice. Şi în acest caz are loc o delocalizare a electronilor, adică apare necesitatea de a scrie mai multe formule în rezonanţă pentru a explica echivalenţa legăturilor observată experimental. Pentru a pune doar această problemă este suficient să se menţioneze că distanţa P—O observată în ionul fosfat este 1,56 Å, pe cînd suma razelor covalente pentru o legătură simplă, este 1,76 Å. Diferenţa de —0,20 Å indică un caracter de dublă legătură.

Ionul $[Sb(OH)_6]^-$ are o structură octaedrică. Cele şase grupe HO sînt legate prin orbitali hibrizi sp^3d^2.

Tabelul 84. **Numerele de coordinaţie ale elementelor din grupele principale faţă de oxigen**

Be	B	C	N			$Nc = 3$
Mg	Al	Si	P	S	Cl	$Nc = 4$
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Cd	In	Sn	Sb	Te	I	$Nc = 6$

Elementele grupelor principale din sistem posedă faţă de oxigen numere de coordinaţie care cresc de sus în jos (tabelul 84). Acest tabel indică faptul că antimoniul prezintă numărul de coordinaţie şase, concomitent cu alte elemente din perioada respectivă. Analogia formal pregnantă, în privinţa numărului de coordinaţie al oxiacizilor acestor elemente în starea de valenţă maximă:

$$H_2[Sn(OH)_6] \quad H[Sb(OH)_6] \quad Te(OH)_6 \quad IO(OH)_5$$

este mai puţin evidentă cînd este vorba de funcţiile acide. Acidul ortoteluric este un adevărat ortoacid, în sensul că conţine şase grupe OH legate de ionul central în acord cu valenţa maximă a telurului. Acidul periodic conţine cu o moleculă de apă mai puţin decît heptahidroxidul de iod ipotetic $I(OH)_7$, acidul antimonic conţine o moleculă de apă mai mult $Sb(OH)_5 \cdot H_2O$ decît pentahidroxidul de antimoniu ipotetic $Sb(OH)_5$ şi în sfîrşit acidul stanic două molecule de apă mai mult $Sn(OH)_4 \cdot 2H_2O$ decît

tetrahidroxidul de staniu ipotetic $Sn(OH)_4$. Numărul de molecule de apă pierdute sau cîștigate de hidroxidul ipotetic este determinat de necesitatea apariției numărului de coordinație șase și aceasta la rîndul ei de considerații volumetrice care stau la baza structurilor acestor acizi.

În concluzie, primul element din grupă ocupă o poziție specială în această familie. Fosforul și arsenul se aseamănă mult prin formulele și proprietățile compușilor lor. Antimoniul și bismutul deși rămîn izotipe cu elementele precedente în varietățile lor cristaline stabile, totuși se disting mult de acestea.

AZOTUL

Simbol: N; $Z=7$; Masă atomică 14,007

A fost descoperit de Jean Mayow în anul 1674 și J. Pristley în 1772 care nu i-au putut dovedi individualitatea chimică. J. Pristley (1772) a ars aerul sub un clopot de sticlă. A absorbit apoi în apă de var dioxidul de carbon format și a observat că restul nu întreține viața și nu arde. C. W. Scheele a arătat în anul 1777 că aerul conține un component care nu întreține respirația și arderea. Abia în urma cercetărilor lui H. Cavendish (1784) și A. L. Lavoisier (1786) asupra naturii aerului și a oxizilor de azot s-a dovedit că este un nou element chimic. A fost numit de A. L. Lavoisier, azot (α = fără și *zoe* = viață sau *azoticos* = nu întreține viața). După descoperirea faptului că acidul azotic derivă de la azot J. A. Chaptal l-a numit nitrogenium (*nitrum* și *gennaio* = formator de salpetru).

Stare naturală. După F. Paneth azotul constituie 79,06% vol. sau 76,8% greut. din aer.

Tabelul 85. **Compoziția aerului**

Componentul	% vol.	% greut.	Componentul	% vol.	% greut.
N_2	78,03	75,47	Heliu	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	
O_2	20,99	23,20	Neon	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$	
Gaze rare	0,94	1,28	Argon	0,9327	
CO_2	0,03	0,05	Kripton	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	
H_2	0,01	—	Xenon	$1 \cdot 10^{-5}$	

Compoziția troposferei (15 — 20 km) este practic constantă (tabelul 85). Proporția azotului crește cu altitudinea, așa cum arată spectrul aurorelor boreale care indică liniile atomilor de azot și oxigen. Proporția gazelor inerte mai grele scade cu altitudinea. Azotul se găsește în aștri, soare, comete. În cantități mici se găsește dizolvat în apele naturale,

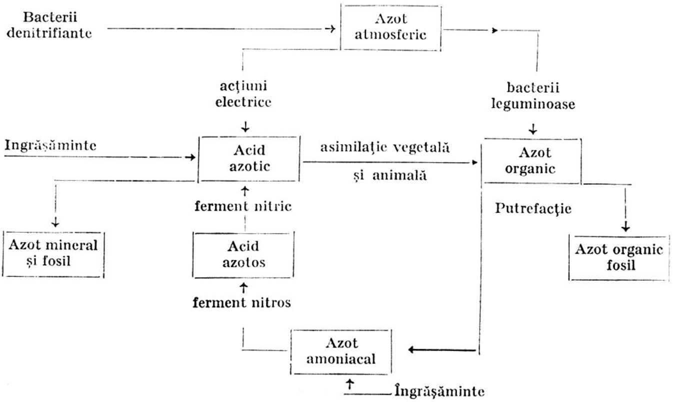
în apa de ploaie. Se găsește azot în gazele vulcanice. În minerale se găsește ca incluziune sau ca azoturi.

Azotul se găsește combinat sub formă de azotați sau amoniac. Sub formă de azotat de sodiu $NaNO_3$ (salpetru de Chile) se găsește în Chile la Atakama la o înălțime de 1000 — 1600 m deasupra nivelului mării formînd o pătură de 1,5 m grosime, 30 km lățime și 220 km lungime. Se admite că s-a format prin oxidarea excrementelor animalelor. Cantități mari se găsesc în locurile de adăpost ale animalelor.

În atmosferă în timpul furtunilor se formează amoniac și oxizi de azot. Aceștia se dizolvă în apa de ploaie formînd acid azotic și azotos. Raportul între cantitatea de acid azotic și acid azotos format este circa unu în regiunile noastre unde se dizolvă în apă tetraoxidul de diazot și circa trei în regiunile tropicale datorită unui efect fotochimic care ozonizează aerul (M. R. D h a r și A. R a m — 1933).

Deși denumirea de azot arată că nu întreține viața, totuși el intră sub formă de proteine în organismul animal și vegetal, fiind un constituent fundamental.

Cantitatea de azot din natură este constantă, întrucît el urmează un ciclu. Acest ciclu poate fi schematizat astfel:



Constanța azotului în atmosferă se explică printr-o contrabalansare a proceselor de extragere a azotului din aer prin acțiune bacteriană, chimică și electrică și eliberarea azotului în aer ca un rezultat al descompunerii compușilor organici cu azot prin acțiunea bacteriilor sau prin combustie.

Plantele nu pot utiliza din sol decît azotul sub formă de azotați. Animalele iau azotul prin intermediul plantelor. Combinațiile organice din plante și animale se descompun la moartea acestora în amoniac, acid azotic etc. Prin procese de putrefacție sau ardere azotul este eliberat. Unele plante (lupinee-trifoiul, lucerna, măzărichea) care trăiesc în simbioză cu bacteriile (azotobacterii) asimilează azotul elementar și îl transformă în acid azotic sau azotați, îmbogățind solul. Celelalte plante îl asimilează ca azotați sau săruri de amoniu.

Animalele nu-l pot asimila sub formă elementară, nici sub formă de săruri minerale ci numai sub formă de proteine. Din substanțe proteice sînt constituite protoplasma și nucleul. Proteinele suferă o degradare în corpul animalelor. În urma unei putrefacții în care intervin bacterii de dezaminare, o mare parte din azot se elimină ca uree. O parte din uree este asimilată de plante și o mică parte este redusă la amoniac sub acțiunea unei enzime (ureeaza) sau oxidată la acid azotic sub influența unor bacterii de nitrifiere. Calități nitrifiante au *spirocheta nitrosospira*, *nitrosocystis*, *bactoderma* etc. Acești compuși sînt asimilați din nou de plante. Există bacterii denitrifiante care transformă compușii azotului în azot elementar. Sub acțiunea descărcărilor electrice, azotul elementar se combină cu oxigenul formînd acid azotic, azotat de amoniu care se dizolvă în apa de ploaie care cade pe sol.

Prin sinteza amoniacului și a acidului azotic se extrag din atmosferă circa 10^9 t/an de azot, ceea ce este neglijabil față de conținutul acesteia (36.10^{14} t). Radiațiile ultraviolete influențează formarea oxizilor de azot, ceea ce o dovedește concentrația acestora la altitudini mari. Se mai extrage din atmosferă cu ocazia arderii cărbunelui la prepararea sintetică a acidului cianhidric. Solul sărăcește în azotați în țările cu agricultură intensă. Pentru acest motiv, azotul trebuie redat solului sub formă de îngrășăminte.

Azotul există în stare elementară în cea mai mare parte din gazele naturale (asociate cu apele minerale, vulcanii sau terenurile petroliere) în proporții variabile care pot depăși 95%. Se găsește de asemenea în gazele de cocserie (circa 10% vol).

Obținere. În stare chimic pură azotul se obține din combinațiile sale. Astfel, încălzind la 70°C o soluție apoasă concentrată de azotit de amoniu, sau o soluție a unui amestec de clorură de amoniu și azotit de sodiu, are loc descompunerea (B. Corenwinder —1849):

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = 80 \text{ kcal}$$

Gazul se spală de oxizi de azot, trecîndu-l printr-un amestec de dicromat de potasiu și acid sulfuric (E. Abel — 1950). Descompunerea termică a dicromatului de amoniu furnizează azot (C. L. Jackson și J. H. Derby — 1900):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O \qquad \Delta H = 123 \text{ kcal}$$

Pentru ca reacţia să nu fie prea violentă se amestecă dicromatul de amoniu cu sulfat de amoniu în proporţie de 1 :2.

Oxidarea amoniacului sau a unei săruri de amoniu se poate realiza cu clor, hipocloriţi, brom sau hipobromiţi :

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6H^+ + 6Br^-$$

$$3NaBrO + 2NH_4Cl + 2NaOH = N_2 + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O$$

Şi alţi agenţi oxidanţi ca : dicromaţii, ozonul, fluorul, dioxidul de mangan eliberează azotul din sărurile de amoniu. Azotul se poate obţine prin descompunerea termică a azidei de sodiu sau de bariu la 300°C. Dacă sărurile sînt perfect uscate se obţine azot spectroscopic pur :

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2$$

Trecînd un curent de amoniac gazos şi uscat printr-un tub de combustie în care se găseşte oxid negru de cupru încălzit la incandescenţă, se reduce oxidul şi se eliberează azotul :

$$3CuO + 2NH_3 = N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

Amoniacul nereacţionat se reţine într-un vas spălător care conţine acid sulfuric. Amoniacul reacţionează şi cu clorura de var eliberînd azotul :

$$NH_3 + Ca\begin{matrix} \diagup O-Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} = NH_2Cl + Ca\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

$$2NH_2Cl + Ca\begin{matrix} \diagup OCl \\ \diagdown Cl \end{matrix} = CaCl_2 + 2HCl + N_2 + H_2O$$

Prin încălzirea unui amestec de azotat de potasiu şi fier se obţine azot :

$$6KNO_3 + 10Fe = 3N_2 + 5Fe_2O_3 + 3K_2O$$

Acidul sulfamic sau ureea reacţionează cu azotiţii formînd azot. Acidul sulfamic reacţionează instantaneu şi cantitativ cu azotiţii. Cînd aceştia sînt prea concentraţi, azotul conţine şi puţin N_2O_3 (R. C. Brasted —1952).

Azotul se mai poate obţine prin descompunerea termică a amoniacului, oxidarea hidroxilaminei, hidrazinei, prin pirogenarea şi oxidarea unor compuşi organici.

Descompunerea termică a amoniacului se realizează trecîndu-l peste pulbere de nichel la 1000°C şi separînd azotul de hidrogen prin răcire (P. Harteck —1930).

În industrie sau în laborator cînd nu este nevoie de azot lipsit de gaze inerte acesta se extrage din aer eliminînd oxigenul pe cale chimică sau pe cale fizică prin distilare fracţionată şi purificare ulterioară.

Dioxidul de carbon se elimină trecînd aerul printr-o soluție de hidroxid de potasiu, iar vaporii de apă, trecîndu-i prin acid sulfuric concentrat sau peste clorură de calciu anhidră. Apoi aerul este trecut peste șpan de cupru proaspăt redus. Acesta se găsește într-un tub special (fig. 178) care se încălzește electric la 170°C și printr-un termocuplu i se poate verifica temperatura. Cuprul poate fi preparat în formă activă după F. R. Meyer și G. Ronge (1939).

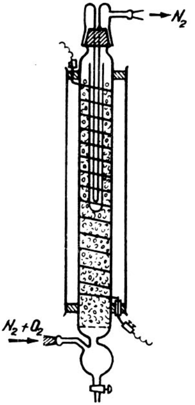


Fig. 178

$$4N_2 + O_2 + 2Cu = 4N_2 + 2CuO$$

Regenerarea tubului se realizează reducînd CuO format cu hidrogen. Cînd este vorba de un dispozitiv simplu de laborator plasa de sîrmă de cupru încălzită se reduce cufundînd-o într-o eprubetă cu alcool metilic. Acest azot conține circa 1% argon, care de cele mai multe ori nu deranjează.

Extragerea chimică a oxigenului din aer poate fi făcută și pe cale umedă utilizînd oxidabilitatea clorurii de crom (II), clorurii de cupru (I), plumbiților sau manganiților metalelor alcaline, ditioniților, sulfurii de calciu îmbibată cu o soluție de sare de fier (III) și acidului pirogalic alcalinizat. Soluția alcalină de pirogalol $C_6H_3(OH)_3$ (15 g acid pirogalic în 100 cm^3 soluție apoasă KOH 50%) absoarbe oxigenul, hidrogenul sulfurat, acidul cianhidric, dicianul, clorul, acidul clorhidric, dioxidul de carbon etc. (D. Wolf și A. Krause — 1929).

În tehnică se folosește pentru obținerea azotului, lichefierea și distilarea fracționată a aerului. În același proces se mai obțin pe lîngă azot : oxigen, argon, neon și heliu. Azotul cu punctul de fierbere — 195, 68°C este puțin mai volatil decît oxigenul cu punctul de fierbere — 182,87°C și distilă primul. Azotul obținut pe această cale conține 2 — 3% oxigen.

Adesea oxigenul din aer este eliminat cu ajutorul carbonului. În acest mod se prepară gazul de aer :

$$4N_2 + O_2 + C = 4N_2 + CO_2$$

$$4N_2 + O_2 + 2C = 2CO + 4N_2$$

Oxidul de carbon se oxidează cu vaporii de apă pe un catalizator de fier la 450°C, la dioxid de carbon, care se elimină prin dizolvare în apă sub 25 atm și spălare cu o soluție amoniacală cu carbonat de cupru (I) sub 200 atm care reține urmele de oxid de carbon.

Proprietăți fizice. Azotul este un gaz incolor, inodor și insipid. Azotul natural constă din doi izotopi stabili cu numere de masă 14 și 15, în raport

99,63 : 0,37. S-au preparat patru izotopi radioactivi ${}^{12}_{7}N$ şi ${}^{13}_{7}N$, emiţători de pozitroni şi ${}^{16}_{7}N$ şi ${}^{17}_{7}N$, emiţători de electroni. Conţinutul de azot greu ${}^{15}_{7}N$ în azotul natural se poate îmbogăţi. În combinaţiile azotului, azotul greu se utilizează ca trasor.

Densitatea azotului atmosferic în raport cu aerul este **0,972** şi a celui chimic pur **0,967**. Un litru de azot atmosferic cîntăreşte 1,25681 şi un litru de azot chimic cîntăreşte 1,25049. Se observă diferenţa la a treia zecimală care a dus la descoperirea gazelor inerte. Temperatura de inversie a efectului Joule-Thomson în cazul azotului este 163°C sub 30 atm.

Analiza spectrului de bandă al azotului gazos şi a spectrului Raman a azotului lichid au fost interpretate ca relevînd existenţa orto şi paraazotului. Orto şi paraazotul, analogii orto şi parahidrogenului ar constitui un paradox cuantic (E. J u s t i —1930).

Constanta dielectrică a azotului este 1,000581 la 0°C. Azotul este un gaz diamagnetic cu o susceptibilitate specifică de $-0{,}430\cdot10^{-6}$ la 25°C. Molecula de azot fiind diatomică, azotul elementar, se numeşte mai corect, diazot. Deci molecula de azot în stare fundamentală, nu conţine electroni impari. Configuraţia sa electronică în teoria orbitalilor moleculari, se scrie :

$$(1s\sigma^b)^2\,(1s\sigma^*)^2\,(2s\sigma^b)^2\,(2s\sigma^*)^2\,(2p\pi^b)^4\,(2p\sigma^b)^2$$

Din cauza simetriei mari a acestei molecule şi a stabilităţii stărilor electronice, forţele intermoleculare sînt foarte mici.

Constantele fizice ale azotului sînt foarte apropiate de cele ale oxidului de carbon, deoarece au aceeaşi sarcină nucleară şi acelaşi număr de electroni. Astfel de substanţe sînt izostere (izoelectronice).

Molecula de azot este diatomică. Aceasta rezultă din raportul $\gamma = C_p/C_v$ care este apropiat de 7/5 (1,405 la 27°C). Legătura între atomi este asigurată prin punerea în comun a trei dublete electronice; se formează deci o covalenţă triplă :

$$:N{\equiv}N: \quad \text{sau} \quad :N:::N:$$

Se respectă regula octetului. Distanţa N — N este 1,095 Å, ceea ce dă pentru raza de covalenţă triplă a azotului valoarea 0,547 Å. Această legătură este foarte solidă şi formarea azotului atomic este foarte endotermă :

$$N_2 \rightleftarrows 2N \qquad \Delta H = 170 \text{ kcal}$$

Stabilitatea moleculei este cauza inerţiei sale mai mult decît reactivitatea sa. Abia la 5000°C este disociat în proporţie de 26%, ceea ce arată stabilitatea sa extrem de mare (tabelul 86). Disocierea moleculei se poate realiza mai uşor prin descărcări electrice.

Tabelul 86. **Disocierea azotului**

Temperatura, °K	Disocierea, %
2000	$5{,}0\cdot10^{-5}$
3000	0,075
4000	2,93
5000	26,2

E. Moore (1863) a arătat că azotul supus scînteilor electrice de voltaj ridicat și la o presiune sub 1 mm Hg devine mai activ. F. H. Newman (1922) a obținut azot activ supunînd azotul razelor α ale poloniului la presiune redusă. Electrolizînd NaN_3 în soluție apoasă W. Usher și C. S. Venkastewarer (1919) au obținut azot activ la polul pozitiv. Prin descompunerea termică a unor azoturi R. Audubert (1937) a obținut azot activ.

Abandonat, azotul activ se dezactivează spontan emițînd o luminiscență galbenă care poate dura cîteva ore după iluminare. Spectrul de emisie al acestei lumini conține linii ale atomului și ale moleculei. Luminiscența are loc în prezența catalizatorilor sau a peretelui. Recombinarea azotului atomic se face prin ciocniri trimoleculare :

$$N + N + N_2 = N_2^* + N_2$$

Moleculele excitate pot reacționa astfel :

$$N_2^* + N_2^* = N_2 + N^* + N^* \text{ sau } N_2^* + N_2^* = N_2 + N^* + N$$

Luminiscența ulterioară are loc prin ciocnirea moleculelor excitate cu atomi excitați (H. Sponer, G. Cario, J. Kaplan):

$$N_2^* + N^* = N_2^* + N + h\nu$$

Reactivitatea persistă mai mult decît luminiscemța, ceea ce presupune existența altei specii de azot care determină reactivitatea, diferită de cele care determină luminiscența și care nu s-a putut determina. Azotul activ se combină cu fosforul, arsenul, zincul, cadmiul și mercurul formînd azoturi la rece. La cald reacționează cu sodiul :

$$6Na + N_2^* = 2Na_3N$$

Reacționează cu hidrocarburile dînd acid cianhidric :

$$HC{\equiv}CH + N_2^* = 2HCN$$

Cu amestecul de oxid de carbon și hidrogen, formează uree. Deplasează iodul și bromul din compușii cu hidrogenul :

$$6HI + N_2^* = 2NH_3 + 3I_2$$

însă, nu deplasează clorul din acid clorhidric, deci este capabil să provoace reacții endoterme pînă la concurența unui efect termic de circa 50 kcal. Descompune oxidul de azot și transformă fosforul alb în roșu, rezultînd și puțină azotură de fosfor :

$$2NO \xrightarrow{N_2^*} 2N_2 + O_2$$

$$P_4 \text{ alb} \xrightarrow{N_2^*} P_4 \text{ roșu}$$

Reacționează cu acidul azothidric, descompunîndu-l :

$$N^* + N_3H = 2N_2 + H$$

Hidrogenul atomic reacţionează imediat cu azotul activ pentru a forma amoniac :

$$N^* + 3H = NH_3$$

Astăzi se ezită în a scrie reacţiile azotului activ cu diferite substanţe, fie cu atomi activi, fie cu molecule active, problema nefiind elucidată. Prin analogie cu H_3 forma activă a azotului s-a considerat ca fiind datorită nitrozonei sau triazonei N_3 (M. Trautz —1919). Se admite chiar o pluralitate de atomi de azot activi în stări energetice diferite (G. Cario şi J. Kaplan — 1930 — 1931).

Schimbările de fază ale azotului la presiunea de o atmosferă se pot formula astfel :

N_2(solid α cubic) $\xrightleftharpoons{-237,49°C}$ N_2 (solid β hexagonal) $\xrightleftharpoons{-209,96°C}$ N_2 (lichid) $\xrightleftharpoons{-195,78°C}$ N_2 (gaz).

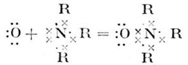
Temperatura critică a azotului este —146,89°C şi presiunea critică 33,45 atm (D. White — 1951). Azotul a fost lichefiat de L. Cailletet (1877).

Este puţin solubil în apă. La 20°C, coeficientul de absorbţie este 0,01542. Se dizolvă în cantităţi mici în unele metale. În cazul celor feroase, azotul determină creşterea sarcinii de ruptură, a durităţii, a coroziunii sub tensiune etc. În etanul lichid, azotul este mai solubil.

Proprietăţi chimice. Valenţa azotului a fost considerată trei, încă de A. Kekulé (1858). Clorura de amoniu a fost privită ca o combinaţie moleculară. Ulterior s-a atribuit azotului fie valenţa trei, fie cinci în sărurile de amoniu. W. Schlenck şi J. Holtz (1917) au preparat compuşi de tipul $(C_6H_5)_3 \equiv C - N(CH_3)_4$ şi au arătat că a cincea valenţă este ionică. Un argument este hidroliza acestei combinaţii :

$$R-N\equiv(CH_3)_4 + H_2O \rightleftharpoons RH + [N(CH_3)_4]OH$$

Teoria electronică a valenţei arată că pentru a-şi completa octetul, azotul are nevoie de trei electroni. Slaba sa electroafinitate nu-i permite să formeze legături ionice şi cei trei electroni se pun în comun formînd trei legături covalente (G. N. Lewis —1923, L. Langmuir — —1916). Dubletul rămas liber poate forma o covalenţă coordinativă. Acest lucru apare în oxizii unor amine :



Teoria electronică arată că aceasta este o legătură simplă covalentă în dezacord cu teoria generalizată a lui Kekulé care priveşte legătura

ca dublă. Această legătură coordinativă este diferită de o covalență tipică printr-un ușor caracter polar din cauza disimetriei elementelor cu care se leagă azotul, este o legătură semipolară (L o w r y—1923). N. V. S i d g - w i c k (1927) a numit această legătură covalență coordinativă. Deci în acești compuși azotul este tetracovalent cu o structură tetraedrică.

Dacă a patra legătură se realizează cu un element sau radical căruia îi lipsește numai un electron, atunci electronul în plus al azotului se elimină și apare un ion pozitiv monovalent. Studii de raze X (R . W. G . W y c - k o f f — 1922) și de parachor (S. S u g d e n — 1927) sprijină această interpretare.

Tabelul 87. **Stereochimia compușilor azotului**

Hibridizarea	Perechi σ	Starea de oxidare	Structura	Exemple
sp	2	+5	liniară	NO_2^+
sp^2	2	+3	unghiulară	$NOCl$, NO_2^-
	2	+4	unghiulară	NO_2
	3	+5	triunghiulară	NO_2Cl, NO_3^-
sp^3	3	+3; −3	piramidă trigonală	NF_3, NM_3, NH_3
		+3; −3	tetraedrică	M_3NO, NH_4^+

Cu ajutorul razelor X s-a precizat stereochimia compușilor azotului (tabelul 87). Problemele legate de stereochimia compușilor azotului sînt uneori incomplet elucidate. De pildă, faptul că triaminele disimetrice $NR_1R_2R_3$ nu au putut fi separate în antipozi optici, ar putea reflecta molecule plane, pe cînd momentul lor de dipol mare reflectă structuri neplane. Spectrele de rotație și rotație-vibrație ale amoniacului sînt formate din dubleți, ceea ce a fost interpretat de D. M. D e n n i s o n și G. E. U h l e n b e c k (1932) ca datorită posibilității de trecere a azotului printr-o barieră slabă de potențial de-o parte și de alta a planului atomilor de hidrogen. Se distinge astfel statistic posibilitatea de dedublare în antipozi optici.

Azotul a fost considerat puțin activ din punct de vedere chimic datorită absenței în natură a combinațiilor și a instabilității proteinelor, constituentul esențial al protoplasmei. Totuși prin ridicarea temperaturii, în prezența catalizatorilor, cînd se activează sau trece în forma atomică, reacționează formînd compuși stabili ca amoniacul și azoturile. După formarea a trei legături, are o afinitate reziduală, putînd forma o covalență prin dubletul liber. Joacă rolul de donor, deci posedă în aceste circumstanțe covalența patru.

Azotul se combină cu hidrogenul la temperatură și presiune înaltă și în prezența catalizatorilor, formînd amoniac :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \Delta H = -2.11 \text{ kcal}$$

Sub acțiunea scînteilor electrice azotul se combină cu oxigenul. Dacă se absoarbe oxidul de azot se poate epuiza tot gazul :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \qquad \Delta H = 2.21 \text{ kcal}$$

Deși se cunosc derivați halogenați și cu sulful, ei nu se formează direct. Nu reacționează direct nici cu florul. Cu carbonul formează urme de cianogen. În prezența hidrogenului se stabilește un echilibru cu formarea acidului cianhidric la temperatură înaltă. La 1900° C, randamentul este de circa 5%. În arcul electric randamentul atinge 33% :

$$H_2 + N_2 + 2C \rightleftarrows 2HCN$$

$$2CH_4 + N_2 = 2HCN + 3H_2$$

Azotul se combină direct la circa 1000°C cu siliciul și borul pentru a forma azoturile respective. Se poate obține un mare număr de combinații în care intervine carbonul și azotul : cianuri, azoturi, silicoazoturi etc. :

$$M_2CO_3 + 4C + N_2 \rightleftarrows 3CO + 2MCN$$

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CN{-}N = Ca + C$$

$$CaSi + N_2 = CaSiN_2$$

$$Al_2O_3 + N_2 + 3C \rightleftarrows 2AlN + 3CO$$

Cianamida de calciu este un îngrășămînt foarte utilizat, care hidrolizează formînd carbonat de calciu și amoniac :

$$CN_2Ca + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

La roșu alb formează azotura de siliciu, iar la o temperatură mai redusă azotura de bor NB.

Combinațiile azotului cu metalele se pot împărți în mai multe grupe. Azidele derivă de la acidul azothidric HN_3. Amidele sau amidurile conțin radicalul $-NH_2$, imidele sau imidurile conțin radicalul divalent $=NH$ și azoturile conțin azot trivalent legat de metal, toți fiind produși de substituție ai amoniacului.

Azoturile se prepară prin piroliza amidelor sau imidelor :

$$3Hg(NH_2)_2 = Hg_3N_2 + 4NH_3$$

Azotul reacționează direct cu litiul la temperatura obișnuită și cu metalele alcalino-pămîntoase, magneziu, aluminiu, metalele pămînturilor rare, vanadiu și omologii săi, uraniu, mangan, titan, zirconiu la temperaturi pînă la 1000°C :

$$6Li + N_2 = 2\,Li_3N \qquad \Delta H = 2.47 \text{ kcal}$$

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2 \qquad \Delta H = 116 \text{ kcal}$$

Azoturile metalelor alcalino-pămîntoase se prepară din elemente la o temperatură de 300—400°C, cea de magneziu se prepară la 600°C, cele de aluminiu, pămînturi rare și titan la roșu. Metalul poate fi înlocuit cu amalgamul său (Ca, Ba, Mg), cu un amestec de oxid și carbon (Al, Mg, Bi, V, B, Si, Ti) sau cu un amestec de oxid și magneziu sau aluminiu (metale rare, uraniu) etc. :

$$Al_2O_3 + N_2 + 3C = 3CO + 2AlN$$

Azotul poate fi înlocuit prin amoniac. În acest caz se lucrează la o temperatură mai puțin înaltă.

Aceste azoturi se disociază la cald. Multe din aceste azoturi (Li_3N, Mg_3N_2, Ca_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2, Zn_3N_2, AlN) sînt compuși de substituție ai amoniacului și hidrolizează ușor cu apa formînd amoniac ca și cum ar fi săruri ale unui acid foarte slab :

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Cu hidrogenul, multe azoturi formează amoniac, ceea ce explică acțiunea catalitică a acestor metale la formarea amoniacului.

Multe azoturi nu se pot considera derivați ai amoniacului. Datorită volumului său mic azotul se inserează în rețeaua metalului. Metalul devine mai dur și mai puțin fuzibil (TiN, ZrN, TaN). În aceste combinații, azotul este tetracoordinat și rețeaua este de tip würtzită în comparație cu azotura de aluminiu în care azotul este hexacoordinat și rețeaua de tip clorură de sodiu (G. Brauer și K. H. Zapp — 1954). Acest tip de azoturi prezintă o conductibilitate electrică de ordinul de mărime al conductibilității metalice. (P. Grandadam — 1935). Ele se topesc la temperaturi înalte. Azotura de tantal TaN se topește la 3090°C.

Clorul gazos reacționează cu o soluție diluată de amoniac sau de clorură de amoniu formînd triclorura de azot NCl_3.

Prin acțiunea unei soluții de amoniac asupra unei soluții de iodură de potasiu, precipită amoniacatul triiodurii de azot $NI_3 \cdot NH_3$ negru și exploziv. Pentahalogenuri de azot nu se cunosc.

Sulfurile obținute pe cale indirectă nu corespund formulei S_3N_2. Tetrasulfura de tetraazot S_4N_4 se obține trecînd un curent de amoniac printr-o soluție de disulfură de carbon în benzen. Se cunosc și sulfurile S_5N_2, S_2N.

Întrebuințări. Azotul servește în laborator ca gaz de protecție a substanțelor ușor oxidabile. În același sens servește la umplerea vaselor cu benzină sau alte substanțe inflamabile, la umplerea termometrelor cu mercur.

Principalele întrebuințări sînt însă la prepararea cianamidei de calciu, a amoniacului, a acidului azotic, care servesc apoi în industria îngrășămintelor. De asemenea combinațiile organice cu azot sînt foarte

importante. Se cunoaște un mare număr de coloranți cu azot și de medicamente. Azotul se utilizează în procesul de tratare a oțelului pentru îmbunătățirea calității sale. Servește în industria explozivilor. În industria electrotehnică servește la umplerea lămpilor electrice, mai bune și mai economice decît cele cu vid. Servește la transvazarea lichidelor inflamabile.

COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Se cunosc trei compuși ai azotului cu hidrogenul: amoniacul NH_3, hidrazina N_2H_4 și acidul azothidric NH_3. Pe lîngă aceștia se mai cunoaște hidroxilamina NH_2OH, care este o combinație oxihidrogenată. Aceasta se descrie alături de hidrazină, întrucît posedă proprietăți asemănătoare. Ambele combinații pot fi considerate ca derivînd de la amoniac, în care se înlocuiește un atom de hidrogen cu o grupă $-NH_2$ sau $-OH$.

Amoniacul. A fost cunoscut din antichitate ca săruri de amoniu. Alchimiștii au preparat amoniacul și i-au recunoscut volatilitatea și alcalinitatea.

Amoniacul sau alcaliile volatile au fost redescoperite în secolul al XV-lea de Basilius Valentinus. Încălzind clorura de amoniu cu var L. J. Kunckel (1612) a obținut un gaz sufocant. K. W. Scheele a arătat că este un derivat al azotului (1777). J. Priestley a identificat în anul 1774 azotul și hidrogenul în gazul care rezultă prin descompunerea amoniacului cu scîntei electrice, iar C. L. Berthollet (1785) i-a făcut analiza.

În secolul al XIX-lea amoniacul se extrăgea din ureea naturală care utiliza ca materie primă resturile din closete. La mijlocul secolului al XIX-lea, distilarea huilei în uzinele de gaz de iluminat dădea apele amoniacale. Cianamida de calciu descoperită de A. Franck și H. Caro formează prin hidroliză amoniac și prezintă o metodă de sinteză indirectă. Sinteza amoniacului se datorește lui F. Haber (1905).

Stare naturală. Amoniacul a fost găsit sigur într-o serie de planete (Jupiter, Saturn). În cantități mici se găsește în atmosfera terestră. În apa rîurilor sau a mărilor, cantitatea de amoniac variază între 0,016 și 13,8 mg/l. Prin oxidare microbiană trece în azotiți și azotați. Depozitele de ghips și alte depozite de evaporare conțin săruri de amoniu. Hidroliza azoturilor din rocile profunde furnizează amoniac. Fumerolele vulcanilor conțin amoniac care se depune ca săruri de amoniu.

Rezultă în piroliza cărbunilor, în putrefacția unor compuși organici. Un număr de vegetale și animale îl conțin sub diferite forme. Microorganisme ca *Aspergillus* reduc azotații la săruri de amoniu în mediu acid. În cantități mari se găsește în apele de curățire ale gazului de iluminat.

Preparare. Amoniacul se poate prepara încălzind ușor într-un balon o sare de amoniu oarecare amestecată cu hidroxid sau oxid de calciu :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH$$

$$2NH_4OH = 2NH_3 + 2H_2O$$

Amoniacul distilă. Se usucă cu hidroxid de potasiu sau sodiu metalic, și se prinde pe cuva de mercur. Se poate utiliza o soluție de amoniac tra-

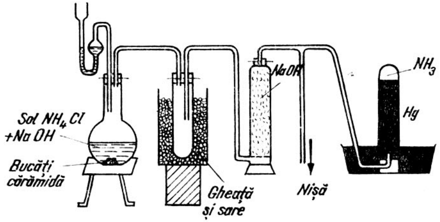


Fig. 179

tată cu hidroxid de potasiu care produce un curent de gaz pur (fig. 179). Un amestec de sulfat de sodiu și de amoniac încălzit, formează amoniac (Carey, Gaskell și Hunter — 1884):

$$(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2NH_3$$

Amoniacul poate fi preparat prin hidroliza amidelor, imidelor, azoturilor, azidelor, cianurilor :

$$2M_3N_p + 3pH_2O = 2pNH_3 + 3M_2O_p$$

$$MCN + 2H_2O = NH_3 + MCO_2H$$

Trecînd metan peste oxid de mangan (II) se obține mangan activ, care cu azot din aer la 1800°C formează Mn_3N_2. Aceasta hidrolizează la 800°C cu formare de amoniac și oxidul de mangan reintră în ciclu (P. L. Paul — 1955) :

$$4CH_4 + 3/2O_2 + MnO = 4CO + 8H_2 + Mn; \qquad 3Mn + N_2 = Mn_3N_2$$

$$Mn_3N_2 + 3H_2O = 2NH_3 + 3MnO$$

Se mai obține prin hidroliza azoturii de magneziu sau de aluminiu (procedeul Serpeck — 1909).

Amoniacul se mai poate obține și prin hidroliza cianamidei (procedeul F. Rothe — A. Franck — N. Caro). Carbura de calciu formată în cuptor electric, din carbonat de calciu și cărbune se combină cu azotul la 800—

900°C sub influenţa catalitică a clorurii de calciu formînd cianamidă. Reacţia este exotermă:

$$CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$$

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Cianamida obţinută hidrolizează cu vaporii de apă sub presiune în autoclavă:

$$CN - NCa + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

S-a preparat amoniac din apele ce conţineau uree din urină. Ureea se transformă spontan cu apa în carbonat de amoniu:

$$O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2H_2O = O = C\begin{matrix} \diagup ONH_4 \\ \diagdown ONH_4 \end{matrix}$$

Este suficient să se trateze soluţia cu lapte de var pentru a pune în libertate amoniacul.

Amoniacul este un produs secundar al cocseriilor şi al uzinelor de gaz de iluminat. Cărbunii de pămînt conţin 0,5—1,5% azot sub formă de combinaţii organice. În procesul de producere a cocsului prin distilare uscată (500—700°C) sau distructivă a cărbunelui, circa 25% din acest azot se transformă în amoniac şi trece în gaz, restul se transformă în azot molecular, acid cianhidric, tiocianic şi alte substanţe cu azot. Amoniacul se separă prin absorbţie în apă, din care se poate elibera tratînd cu hidroxid de calciu (II) sau cu un curent de vapori de apă. Hidroxidul de calciu (II) fixează componenţii acizi care impurifică amoniacul (CO_2, H_2S, HCN etc.). Acest amoniac este convertit în sulfat de amoniu prin absorbţie în acid sulfuric şi folosit ca îngrăşămînt sau redizolvat în apă cu care formează hidroxid de amoniu.

Procedeul R. L. Mond constă în acţiunea unui amestec de aer şi vapori de apă în exces la o temperatură de 500°C asupra turbei, care este mai bogată în azot. Se obţine un amestec de gaze, care se întrebuinţează pentru încălzire, iar azotul se degajă ca amoniac. Acesta este cules ca în procedeul anterior.

Cea mai mare parte din compuşii oxigenaţi volatili ai azotului amestecaţi cu hidrogen pot fi reduşi la amoniac trecîndu-i peste platină divizată la 200°C, paladiu, nichel şi cupru. Acizii oxigenaţi pot fi reduşi catodic la amoniac. Hidroxilamina, acizii sau oxizii de azot pot fi reduşi cu săruri de titan (III) sau cu sulfiţi acizi.

Sinteza amoniacului. Sinteza este singura metodă utilizată astăzi pe cale industrială. H. Davy (1810) a arătat primul că în procesul de electroliză a apei saturată cu aer se formează la catod urme de amoniac. C. Zenghelis (1916) a obţinut amoniac folosind o soluţie coloidală acidă a unor metale încălzite la 90°C prin care trecea amestecul de azot şi hidrogen în cantităţi stoechiometrice. Un mare număr de

cercetători au încercat combinarea celor două gaze sub acțiunea descărcărilor electrice variind temperatura și presiunea. Pe această cale, E. Briner și A. Baerfuss (1919) au obținut un randament slab. Sinteza pur termică nu a dat rezultate (Fr. Kuhlmann — 1838, M. Berthelot — 1876—1905) s-au obținut randamente mici (1%) la temperaturi înalte (peste 2300°C) (E. B. Maxted — 1918—1919).

Aplicînd principiul deplasării echilibrului mobil, Le Chatelier (1901) a arătat rolul presiunii și temperaturii în acest caz. Studiul experimental al acestui echilibru în prezența catalizatorilor a fost realizat de F. Haber și G. van Oordt (1905) și F. Haber și R. Le Rossignol (1908—1915). În anul 1905, conducerea fabricii „Badische Anilin und Soda Fabrik" (BASF) a cerut lui Fritz Haber, profesor la Karlsruhe, să studieze posibilitatea preparării sintetice a amoniacului.

Studiind amestecuri variate și catalizatori diferiți, F. Haber și elevii săi au avut, la început, o decepție. Reacția începea numai la o temperatură la care amoniacul se disocia în elemente. A verificat apoi că reacția este reversibilă, exotermă și se produce cu contracție de volum. Utilizînd presiuni pînă la 200 atm și un catalizator de fier a măsurat constanta de echilibru pentru temperaturi peste 550°C. În anul 1915 producția a început la scară industrială.

Sinteza amoniacului se bazează pe echilibrul:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -2.11{,}05 \text{ kcal} \quad K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

Reacția evoluează spre dreapta cu micșorarea volumului deoarece numărul de molecule trece de la patru la două. Deci cînd echilibrul se deplasează spre dreapta presiunea gazului scade. Aceasta înseamnă că la o temperatură fixă, cu cît presiunea va fi mai mare cu atît echilibrul se va deplasa mai mult spre dreapta. Sistemul caută să scape de constrîngere (creșterea presiunii) deplasîndu-se în sensul care duce la scăderea presiunii, adică spre dreapta.

Aceste prevederi sînt în acord cu rezultatele experimentale ale lui G. Claude (1919).

Pe de altă parte, reacția de mai sus este exotermă. Sinteza amoniacului este însoțită de degajare de căldură. Rezultă că la presiune constantă ridicarea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga scăzînd randamentul sintezei (fig. 180). Constanta de echilibru variază în funcție de temperatură după izoterma de reacție a lui van't Hoff. Calculînd constanta de echilibru la diferite temperaturi și utilizînd expresia legii maselor de mai sus pentru K_p se poate calcula randamentul în amoniac la diferitele presiuni la care se lucrează.

Din cele de mai sus se trage concluzia că sinteza amoniacului are loc cu un randament convenabil la o temperatură cît mai joasă posibil și

la o presiune cît mai înaltă posibil. În aceste condiții optime teoretic, randamentul este nul, întrucît pe măsură ce temperatura scade viteza de reacție scade.

F. H a b e r și colaboratorii săi (1903—1908) au folosit drept catalizatori pentru mărirea vitezei de reacție la temperatură joasă fierul, uraniul și osmiul. S-a constatat apoi influența favorabilă a asociației de mai multe

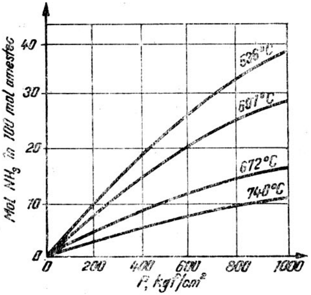


Fig. 180

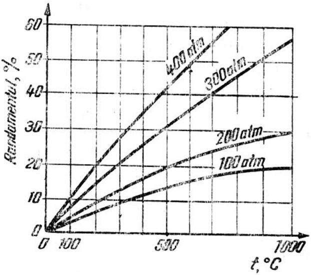


Fig. 181

metale, a metalelor cu oxizi, influența promotorilor (A. B e r n t h s e n — 1912). Este necesar să se găsească catalizatori ieftini, gaze purificate, oțeluri speciale încît să se poată lucra la temperaturi și presiuni înalte.

Această realizare tehnică se datorește lui C. B o s c h și A. M i t t a s c h. În procedeul Haber-Bosch se lucrează la 200 atm și 475—600°C. Peste 600°C amoniacul se disociază și sub 450°C viteza de reacție este mică. Variația randamentului în amoniac funcție de presiune și temperatură este dată în fig. 181. În ultimul timp se folosesc presiuni pînă la 1000 atm.

Sub presiune de 200 atm nu se depășește un randament practic de 8% chiar în cele mai bune condiții. Este deci indispensabil ca după reținerea amoniacului să se recircule gazele. Pentru a evita scăderea presiunii inițiale se adaugă azot și hidrogen gazelor recirculate. Circulația se face cu ajutorul unor pompe.

Pentru a nu complica instalațiile trebuie scăzută temperatura de reacție. La temperatură joasă, viteza de reacție este mică din cauza inerției moleculelor. Pentru a învinge inerția moleculelor și a mări viteza de reacție se folosesc catalizatori. Catalizatorul uzual (A. M i t t a s c h) este preparat prin reducerea unui amestec de fier (1%), oxizi de fier di și trivalent (în raport 0,57), oxid de aluminiu (1,3%) și oxid de potasiu (I)

(0,2%), cu un amestec de hidrogen şi azot la temperatură înaltă în coloana de sinteză. Fierul metalic este catalizatorul propriu-zis, iar oxidul de aluminiu are rolul unui promotor sau activator. Combinaţiile oxigenului ca : vapori de apă, oxidul de carbon, dioxidul de carbon, sînt otrăvuri temporare. Ca otrăvuri permanente pot fi citaţi compuşii cu sulf care provin din gazul brut sau lubrifiantul compresoarelor, compuşii cu arsen şi fosfor. Unele gaze inerte ca metanul, argonul din gazul de sinteză micşorează presiunea parţială a amestecului şi influenţează procesul. Amoniacul se separă din amestecul de gaze prin condensare. Cu cît presiunea gazelor este mai mare, cu atît condensarea prin răcire şi deci separarea amoniacului din gaze este mai completă.

Coloanele de sinteză — convertizoarele — sînt de tipul cu cameră şi de tipul cu ţevi. Ele constau din corpul în care se introduce catalizatorul şi sistemul de schimb de căldură. Materialele trebuie să reziste la presiune. Hidrogenul atacă carbonul din oţel micşorîndu-i rezistenţa, iar azotul determină o nitrurare care face materialele casante. Se folosesc pentru a împiedica coroziunea oţelurilor crom-nichel.

Materiile prime din care se obţine azotul şi hidrogenul necesare reacţiei sînt aerul şi apa. În Germania azotul se obţinea din gazul de aer, iar hidrogenul din gazul de apă. Prima fabrică s-a instalat la Oppau în anul 1915, iar a doua la Merseburg în anul 1917.

Se injectează aer peste cocs la 1000°C. Are loc reacţia exotermă în care se formează gazul de aer :

$$4N_2 + O_2 + 2C \rightleftharpoons 4N_2 + 2CO \qquad \Delta H = -55 \text{ kcal}$$

Apoi se injectează un curent de vapori de apă peste cocs. Se formează gazul de apă :

$$H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO \qquad \Delta H = 31 \text{ kcal}$$

Acest proces alternativ furnizează un produs mixt ce conţine hidrogen sulfurat din cocs şi oxid de carbon care trebuie eliminate. Hidrogenul sulfurat se elimină amestecînd gazul mixt cu aer spre a-l oxida la sulf şi trecînd gazele printr-un turn cu cărbune activ la 40°C. Sulful se separă pe cărbune şi este extras cu sulfură de amoniu sau alţi dizolvanţi. Oxidul de carbon este convertit în dioxid de carbon, trecîndu-l cu vapori de apă peste oxid de fier (III) activat cu compuşi de crom la 500°C :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = 9,77 \text{ kcal}$$

Dioxidul de carbon se spală cu apă sub presiune de 12—30 atm. O dată cu dioxidul de carbon se dizolvă şi hidrogenul sulfurat. Ultimele resturi de oxid de carbon sînt reţinute de o soluţie amoniacală de carbonat de cupru (I) sau carbonat de cupru(II) şi acizi organici (formiat, acetat).

O purificare fină se poate face şi pe cale catalitică. Compuşii cu oxigenul sînt reduşi catalitic cu hidrogenul:

$$CO + 3H_2 \overset{Ni}{=\!=} CH_4 + H_2O$$

$$O_2 + 2H_2 \overset{Pd}{=\!=} 2H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \overset{Ni}{=\!=} CH_4 + 2H_2O$$

Dacă se iau proporţii convenabile de gaz de aer şi de gaz de apă se obţin tocmai cantităţile necesare sintezei amoniacului:

$$2(2N_2 + CO) + 5(H_2 + CO) \xrightarrow[-7CO_2]{7H_2O} 4N_2 + 12H_2$$

După purificare, gazele se comprimă la 200 atm şi se trec în coloana de sinteză. Aceasta este un turn de 12 m înălţime şi 1 m diametru. O coloană Haber-Bosch în care s-a simplificat numărul ţevilor *C* este dată în fig. 182. În partea de jos *B* există un schimbător de căldură. Turnul acesta este cuplat cu un al doilea schimbător de căldură. Prin acesta ies gazele calde formate din azot, hidrogen şi amoniac şi intră gazele reci formate din azot şi hidrogen spre a se preîncălzi. Tuburile de cataliză (fig. 183) sînt confecţionate din aliaje de fier-crom-nichel-wolfram care sînt foarte rezistente.

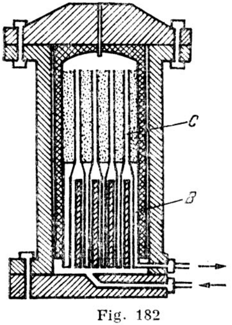


Fig. 182

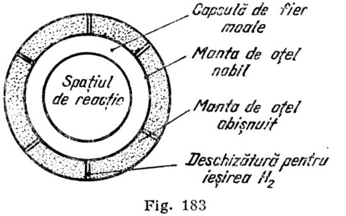


Fig. 183

Schema instalaţiei în procedeul Haber-Bosch este dată în fig. 184. Gazele care părăsesc catalizatorul conţin 10—15% amoniac, mai puţin decît concentraţia la echilibru. Ele sînt răcite pentru a se condensa amoniacul format sau absorbite în apă. Gazele care rămîn sînt completate din nou cu cantităţile de azot şi hidrogen consumate şi introduse peste catali-

zator. Concentrația amoniacului la echilibru, la diferite temperaturi și presiuni este dată în tabelul 88.

G. Claude care a instalat o uzină la Grande-Paroisse a arătat posibilitatea depășirii presiunii de 200 atm pe care F. Haber o considera limita superioară. Aceasta mărește mult randamentul. Instalațiile

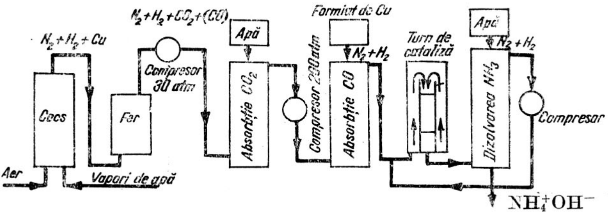


Fig. 184

sînt mai mici. Cuptorul G. Claude (fig. 185) lucrează la 300 atm. Acesta recuperează căldura producînd vapori de apă.

Procedeul G. Claude (Franța) lucrează cu o parte de hidrogen și azot din gazele de cocserie la 540—550°C și 1000 atm. Aceste uzine extrag hidrogenul prin lichefierea fracționată a gazului de cocserie. Azotul pro-

Tabelul 88. **Concentrația amoniacului la echilibru la diferite temperaturi și presiuni**

t, °C	K_p	% vol.				
		1	100	200	600	1000 atm
200	0,66	15,3	80,6	85,8	95,4	98,7
300	0,070	2,2	52,1	62,8	84,2	92,6
400	0,0138	0,44	25,1	36,3	65,2	79,8
500	0,0040	0,13	10,4	17,6	42,1	57,5
600	0,00151	0,05	4,5	8,25	23,1	31,4
700	0,00069	0,02	2,14	4,10	12,6	12,9
800	0,00036	0,01	1,15	2,24		
900	0,000212	0,007	0,68	1,34		
1000	0,000136	0,005	0,44	0,87		

vine din aerul lichid. Multe dintre ele sînt în vecinătatea surselor de gaze naturale sau de rafinării de petrol. Hidrogenul este fabricat aici prin cracarea oxidativă a hidrocarburilor cu oxigen sau cu vapori de apă.

Procedeul L. Casale (1920) — Italia, Franța — utilizează azotul din aer. Oxigenul din aer este îndepărtat prin ardere, cu hidrogen de la electroliza apei. Se lucrează la o temperatură de 500°C și 800 atm.

Procedeul G. Fauser (1922) — Italia, Franța — utilizează hidrogen obținut prin electroliza apei. Se lucrează la 500°C și 250 atm.

Gazul de sinteză se obține din diferite surse. Azotul se poate obține din aer. Gazele de cocserie conțin circa 56% H_2, iar gazul rezidual de la instalațiile de prelucrare a benzinei conține pînă la 90% H_2 și sînt surse

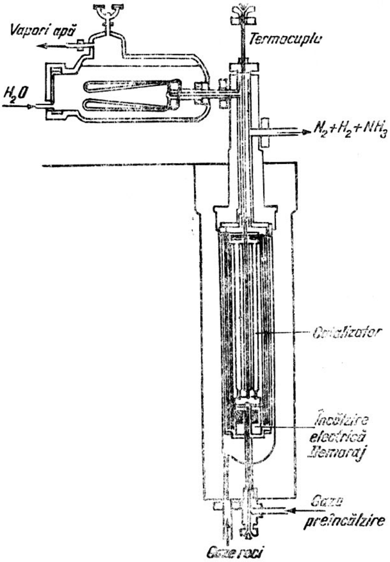


Fig. 185

importante pentru hidrogen. Prin gazeificarea și cracarea substanțelor combustibile ca huilă, cocs, cărbune brun, cărbune de lemn, lemn, turbă, țiței, fracțiunile de distilare ale țițeiului, gazele naturale, gazele reziduale de la rafinării, gazul de cocserie etc. se obține hidrogen. Azotul este totdeauna ușor accesibil, adesea ca produs secundar al obținerii oxigenului. Hidrogenul cel mai pur se obține electrolitic însă este scump, de aceea se obține din alți combustibili.

Utilizarea unor presiuni înalte a determinat o dezvoltare a tehnicii. Astăzi a scăzut tendința utilizării unor presiuni înalte. H. N. Basset

a studiat reacția de formare a amoniacului la presiuni și mai înalte. La 4500 atm temperatura optimă este 850°C și proporția de amoniac atinge 97%. În acest caz nu mai este necesar să se utilizeze catalizatori. Reacția are loc pe peretele tubului de oțel aliat cu nichel și crom.

Proprietăți fizice. Amoniacul gazos este incolor. Posedă un miros înțepător picant. Densitatea sa în raport cu aerul este 0,5971. Masa unui litru la 760 mm Hg este 0,75982 de unde masa moleculară este 17,0310. Căldurile specifice și molare cresc cu temperatura. Raportul lor oscilează între 1,375 și 1,157.

Cu ajutorul spectrelor moleculare și al spectrului Raman s-a stabilit că molecula de amoniac are forma unei piramide cu baza triunghiulară, în al cărei vîrf se găsește atomul de azot. Latura bazei este 1,6 Å iar înălțimea piramidei de 0,38 Å. Distanța N—H este 1,02 Å și unghiul dintre două valențe ale azotului este 108°. Structura aceasta determină un moment electric mare. Luînd în considerare și poziția dubletului *s* al azotului se poate spune că molecula de amoniac are o formă tetraedrică (hibridizare sp^3).

Amoniacul solid formează o rețea cubică cu fețe centrate cu patru molecule în celula elementară.

Momentul de dipol electric este $1{,}45 \cdot 10^{-18}$ u.C.G.S.e.s. Amoniacul se topește la —77,73°C și fierbe la —33°C. El a fost lichefiat în anul 1799 de M. Van Marun prin compresiune. Un dispozitiv simplu pentru lichefierea amoniacului este dat în fig. 186.

Din variația tensiunii superficiale rezultă o asociație a amoniacului cu gradul de asociere *n* egal cu 1,27 (A. Berthoud — 1918). Căldura de vaporizare este 283,8 cal la 20°C. Această valoare mare este datorită asocierii moleculelor de amoniac în stare lichidă prin legături de hidrogen. Și alte constante fizice anormale (punct de fierbere, căldură de topire, punct de topire, căldură de vaporizare, constantă dielectrică etc.) se explică tot prin prezența legăturilor de hidrogen.

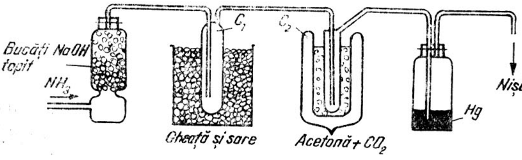


Fig. 186

Temperatura critică este de 132,9°C și presiunea critică 112,3 atm. Constanta dielectrică la —34°C este 21,23 și scade cu creșterea temperaturii. Conductibilitatea sa este mică. La temperatura de fierbere normală conductivitatea electrică este de ordinul $0{,}15 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$.

Aceasta pledează pentru echilibrul:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad K_{-50°C} = 1{,}9 \cdot 10^{-33}$$

Amoniacul lichid este diamagnetic. Izobarele de distilare ale sistemului NH_3-H_2O sînt date în fig. 187. Aceasta arată că nu există un azeotrop. Volumele specifice ale sistemului NH_3-H_2O prezintă unele contracții. Maximele corespunzătoare indică existența combinațiilor $NH_3 . H_2O$,

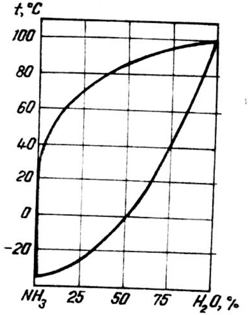


Fig. 187

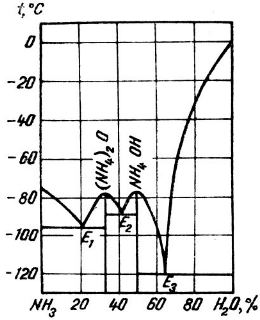


Fig. 188

$2NH_3 . H_2O$ (fig. 188). Acești compuși pot fi considerați ca un oxid $(NH_4)_2O$ și ca un hidroxid al radicalului amoniu. Aceasta este o primă analogie între compușii amoniului și cei ai metalelor alcaline. Formarea acestor compuși trebuie pusă pe seama legăturilor de hidrogen OH...N. Solubilitatea amoniacului în apă este mare (la 25°C, 100 g apă dizolvă 46 g NH_3). Nu urmează legea V. Henry din cauza formării unui compus chimic:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

Căldura de dizolvare este de 490 cal/g, într-un mare exces de dizolvant. Soluțiile sînt mai ușoare decît apa: $d_{15°C} = 0{,}925$ pentru o soluție 20%. Din densitate se poate determina, cu ajutorul tabelelor, concentrația soluției de amoniac. Amoniacul absoarbe vaporii de apă din atmosferă, fapt pentru care este utilizat în instalațiile frigorifice. Căldura specifică nu este funcție liniară de concentrație și trece printr-un minim pentru 25% NH_3 la 2,4°C, ceea ce indică formarea complecșilor în soluție. Căldura de vaporizare este atît de mare încît se poate congela mercurul evaporînd amoniacul cu un curent de aer.

Amoniacul lichid este un bun dizolvant. Uneori apare o combinație de adiție între amoniac și corpul dizolvat. Hidroxizii și fluorurile sînt

aproape insolubile în amoniac, iodurile, azotații, azotiții, cianurile, cianații, tiocianații sînt ușor solubili. În serii omologe solubilitatea crește în ordinea Li^+, K^+, Na^+, NH_4^+, sau Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} iar anionii determină o creștere a solubilității în ordinea: F^-, Cl^-, CN^-, Br^-, I^-, CNS^-.

Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase se dizolvă ușor în amoniac lichid cu o culoare albastră. Aceste soluții sînt dotate cu o reactivitate specială. În cazul metalelor alcalino-pămîntoase se poate arăta că se formează combinații de tipul: $M(NH_3)_6$. Soluțiile metalelor alcaline în amoniac lichid prezintă conductibilitate electrică. Conductibilitatea electrică a lichidului se explică prin existența ionilor M^+ și a electronilor. Descompunerea soluțiilor în timp după echilibrul global:

$$M + NH_3 = MNH_2 + 1/2\,H_2$$

se explică prin mecanismul următor (A. D. Mc. Elroy, J. Kleinberg și A. W. Davidson—1950—1953):

$$M \rightleftarrows M^+ + e^-$$

$$e^- + NH_3 = NH_2^- + H$$

$$2H = H_2$$

$$M^+ + NH_2^- \rightleftarrows MNH_2$$

Soluțiile unor metale în amoniac sînt agenți reducători foarte puternici. Acestea reduc ioni la starea elementară, săruri și compuși covalenți:

$$2KBr + Ca = CaBr_2 + 2K$$

Amoniacul este un mediu ionizant analog apei. Analogia între amoniac și apă iese în evidență din echilibrele de autoionizare:

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + NH_4^+$$

Conductibilitatea mică a soluțiilor de amoniac arată gradul de ionizare mai mic decît al apei. Produsul ionic al amoniacului $[NH_4^+]\ [NH_2^-] = 1{,}9 \cdot 10^{-33}$ la -50°C este mult mai mic decît al apei. Alte diferențe, sînt afinitatea mai mare a amoniacului pentru protoni decît a apei și tendința mai mică a amoniacului de a pierde protoni decît a apei (C. A. Kraus —1940). Analog hidrolizei au loc amonolize:

$$R-X + NH_2-H \rightleftarrows RNH_2 + HX$$

$$AgNO_3 + KNH_2 = AgNH_2 + KNO_3$$

Ionul NH_2^- nu poate exista în soluție apoasă. Amidura de sodiu, de exemplu, hidrolizează energic cu apa:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

Amonolizele sînt reacții de substituție în care un atom al unei substanțe este înlocuit cu grupa $-NH_2$ (amidă), $=NH$ (imidă) sau azotura $\equiv N$. Astfel, fosgenul reacționează cu amoniacul spre a forma uree :

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

Metalele reacționează în amoniac lichid cu amidele metalice dînd hidrogen ca și cu hidroxizii :

$$Zn + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2 + H_2$$

Amidele se dizolvă în exces de amide alcaline formînd amidocomplecși ca și hidroxizii în exces de hidroxid alcalin :

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2 + 2NH_3 = K_2[(Zn(NH_2)_4]$$

Unii produși primari de amonoliză se condensează ca și produșii de hidroliză :

$$HgCl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

$$FSO_3H + 3NH_3 = NH_2SO_3NH_4 + NH_4F$$

Bromura de bariu precipită în amoniac lichid din reacția următoare :

$$2AgBr + BaNO_3 = BaBr_2 + 2AgNO_3$$

Reacții de substituție au loc pe scară largă în chimia organică.

Constanta dielectrică mare determină o ionizare ușoară a substanțelor dizolvate. Transportul ionilor într-un cîmp electric este mai rapid în amoniac lichid decît în apă din cauza solvatării mai slabe.

În procesul de disociere a amoniacului analog apei, ionul amoniu îndeplinește rolul funcției acide, pe cînd grupa amidă îndeplinește rolul funcției bazice.

Un proces de neutralizare se poate reprezenta astfel :

$$NH_4X + MNH_2 = MX + 2NH_3 \qquad \Delta H = 26{,}1 \text{ kcal/mol}$$

Atacului unui metal de către un acid îi corespunde acțiunea sărurilor de amoniu asupra metalelor cu degajare de hidrogen :

$$2NH_4X + Mg = H_2 + 2NH_3 + MgX_2$$

Formării unor săruri bazice în reacțiile sărurilor cu hidroxizii îi corespunde formarea unei imide sau azoturi în amoniac lichid :

$$Pb(NO_3)_2 + 2KNH_2 = Pb = NH + 2KNO_3 + NH_3$$

$$BiI_3 + 3KNH_2 = BiN + 3KI + 2NH_3$$

În amoniacul lichid se realizează reacții care în alte condiții ar fi irealizabile, ca de exemplu, formarea unor carbonili explozivi cu oxid de carbon M(CO)X etc.

Proprietăți chimice. Amoniacul este o combinație stabilă în care azotul posedă opt electroni în stratul exterior. Azotul elementar are cinci electroni în stratul exterior dintre care trei sînt neîmperechiați. Cu acești trei electroni hidrogenul își pune în comun cîte un electron. Gradul de oxidare al azotului în amoniac este minus trei.

Amoniacul acționează adesea ca reducător, însă la temperaturi înalte și în reacții violente se pot obține produși de substituție. Existența unui dublet liber și a unui moment de dipol mare explică formarea compușilor de adiție analogi hidraților. Pe aceleași proprietăți se bazează acțiunea amoniacului ca dizolvant.

Amoniacul participă la reacții de descompunere, de adiție (numite de aminare), de substituție totală sau parțială a hidrogenului (numite de amonoliză) și reacții de oxido-reducere.

Amoniacul se descompune termic. Prin pirogenare peste un catalizator încălzit (Pt, Fe, Mo, W, Ni) se obține un amestec de gaze cu 75% H_2 ce poate alimenta o flacără oxihidrică sau se poate arde în aer pe un catalizator rezultînd azot destul de pur. Azotul și hidrogenul obținuți prin piroliză se găsesc într-o stare activă. Cînd se lucrează în prezența unui metal, azotul formează o azotură. In cazul fierului s-au pus în evidență Fe_4N și Fe_4N_2 (A. Lehner—1930, K. Sato, —1948). Amoniacul poate fi descompus și fotochimic. Amoniacul arde în aer și oxigen oxidîndu-se conform reacțiilor:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt\ 700°C} 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -214{,}2\ \text{kcal}$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -300{,}6\ \text{kcal}$$

Oxigenul și aerul formează cu amoniacul amestecuri explozive (G. Claude). Oxidarea catalitică a amoniacului în prezența dioxidului de mangan a fost observată de S. R. Milner (1789), iar Fr. Kuhlmann (1839) a pus în evidență rolul platinei (K. Sasaki — 1950). Din punct de vedere practic prezintă importanță prima reacție de mai sus. Cataliza pe platina spongioasă este influențată de praful de aluminiu, fier, hidrogenul fosforat, acetilenă, hidrogen sulfurat. Ultimul este o contraotravă pentru primele. Mecanismul catalizei a fost explicat pe căi diferite (J. Zawadsky — 1926, M. Bodenstein — 1927, Ch. A. Kraus — 1948, L. Apfelbaum și M. I. Temkin — 1951). S-au propus drept faze intermediare atomi de hidrogen și azot, NH=NH, O=N—H, NH_3O, HNO etc.

Amoniacul reduce o serie de oxizi ușor reductibili (PbO, Fe_2O_3, CuO, NiO) la metal:

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + 3H_2O + N_2$$

Amoniacul reacționează cu apa oxigenată la fierbere, transformîndu-se în acid azotos sau azotit de amoniu, reacționează cu permanganatul de potasiu în soluție neutră:

$$8KMnO_4 + 8NH_3 = 4Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + 6KOH + 9H_2O + 3N_2$$

Reacţionează cu apa de brom şi cu acidul azotos conducînd la azot elementar. Amoniacul reacţionează cu halogenii care îi iau hidrogenul. Dacă amoniacul este în exces, azotul apare în stare gazoasă :

$$2NH_3 + 3Cl_2 = 6HCl + N_2$$

$$6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$$

Dacă halogenul este în exces se formează trihalogenuri de azot NX_3 (U. Hofmann — 1869) :

$$N_2 + 3Cl_2 = 2NCl_3$$

$$8NH_3 + 6Cl_2 = 2NCl_3 + 6NH_4Cl$$

Hipocloriţii pun în libertate azotul în prezenţa sărurilor metalice :

$$2NH_3 + 3NaBrO \longrightarrow N_2 + 3H_2O + 3NaBr$$

Reacţia de formare a cianurii de amoniu din carbon şi amoniac are loc la roşu :

$$2NH_3 + C \rightleftarrows NH_4CN + H_2$$

Cu oxidul de carbon la 460—560°C are loc formarea acidului cianhidric într-o reacţie catalizată de oxizi de toriu, zirconiu etc. Acelaşi compus se formează pe platina rodiată dintr-un amestec de aer, metan şi amoniac :

$$2NH_3 + 2CH_4 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O \qquad \Delta H = -229{,}8 \text{ kcal}$$

Amoniacul se adiţionează la un număr mare de compuşi metalici şi nemetalici : $PCl_3 \cdot 8NH_3$, $SbCl_5 \cdot 6NH_3$, $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AlCl_3 . 9, 6, 5, 3, 1NH_3$, $NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$, $AgI \cdot 2NH_3$, $AgClO_3 \cdot 2NH_3$, $AgBrO_3 \cdot 2NH_3$, $AgNO_3 \cdot 2NH_3$, $Ag_2CrO_4 \cdot 4NH_3$ etc. Mulţi produşi de adiţie sînt combinaţii complexe sau amoniacaţi. Se formează fie o legătură covalentă în care azotul pune în comun dubletul său neparticipant, fie o legătură datorită unor interacţiuni electrostatice. Mai corect se poate afirma că este vorba de o legătură ion-dipolară, cu un anumit caracter covalent. Se pot cita cîţiva ioni complecşi : $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ etc. Formarea unor astfel de ioni complecşi explică dizolvarea în soluţie amoniacală a unor compuşi insolubili în apă. De exemplu :

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Se disting, în general, compuşi de adiţie propriu-zişi (amoniacaţi) şi combinaţii complexe (amine). Un mare număr de complecşi conţin pe lîngă amoniac şi alţi liganzi. De exemplu : $[CuNH_3CO]^+$, $[Cu(NH_3)_3CO]^{2+}$ etc. (D.W. van Krevelen şi C.M.E. Baans-1950).

Dubletul liber al amoniacului poate completa un dublet lipsă al unor atomi din anumite combinaţii $F_3B : NH_3$. Un alt acceptor de electroni este ionul de hidrogen care provine din disocierea apei.

Marea solubilitate a amoniacului în apă (700 volume de gaz într-un volum de apă la 20°C şi 760 mm Hg) se explică prin tendinţa celor două substanţe de a reacţiona şi de a forma legături de hidrogen. Măsurătorile de conductibilitate a soluţiilor amoniacale indică o concentraţie apreciabilă de ioni. Aceştia se adiţionează la moleculele de amoniac formînd ionul amoniu. Cu această ocazie se observă un efect termic şi soluţia capătă un caracter bazic. Pentru a explica aceste fenomene se scriu echilibrele:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \qquad \Delta H = -8{,}4\ \text{kcal}$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \qquad K = 65 \cdot 10^{-6}\ (25°C)$$

Datorită dubletului neparticipant, amoniacul este un acceptor de protoni:

$$H_3N: + H^+ \rightleftarrows \left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{N} & :H \\ & \ddot{H} & \end{matrix}\right]^+ \qquad pK = 9{,}2$$

Această constantă arată că amoniacul este o bază slabă. Căldura sa de neutralizare este 12,27 kcal în loc de 13,7 kcal cît corespunde bazelor puternice. Ionul amoniu posedă o structură tetraedrică regulată.

Asemănarea dintre ionul amoniu şi metalele alcaline a sugerat încercări de izolare a radicalului NH_4 cu ajutorul unor procedee analoge separării acestor metale. S-a încercat electroliza unor săruri de amoniu, descompunerea termică a unor amoniacaţi [$Li(NH_3)_4$, $Ca(NH_3)_6$] însă fără succes. Prin electroliză la −70°C, H. H. S c h l u b a c h (1920) a obţinut radicali ca $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$ etc.

Sărurile de amoniu se aseamănă cu sărurile metalelor alcaline din punctul de vedere al structurii cristaline, al proprietăţilor optice şi prin caracterul lor ionic. Solubilitatea lor se aseamănă cu cea a sărurilor de potasiu sau de rubidiu. Sărurile de amoniu formează cu sărurile de potasiu şi rubidiu cristale mixte şi se substituie izomorf într-un mare număr de săruri duble: azotaţi, fosfaţi, alauni etc. Aceste săruri hidrolizează datorită faptului că baza este slabă. Aceasta se poate pune în evidenţă prin înroşirea hîrtiei de turnesol la cald, prin degajarea amoniacului la fierbere sau prin faptul că soluţia devine acidă prin barbotarea unui curent de gaz inert.

Săruri de amoniu. Amoniacul captează un proton transformîndu-se astfel în ionul amoniu. Sarcina pozitivă a protonului se repartizează uniform asupra întregului ion. Legătura între noul atom de hidrogen şi azot este echivalentă cu celelalte, deşi ambii electroni provin de la azot (legătură coordinativă). Cei patru atomi de hidrogen ocupă vîrfurile unui tetraedru regulat, la distanţe egale de azotul din centru. Dacă s-ar separa hidroxidul de amoniu, acesta ar trebui să fie o bază puternică. Faptul că soluţiile de amoniac au caracter slab alcalin, se explică prin aceea că numai

... ează cu apa.

Se cunoaşte un hidrat solid $H_3N : H_2O$ sub formă de cristale, cu punctul de topire $-79°C$, care se descompune la temperatură mai înaltă. Punctul de topire jos pledează împotriva unei combinaţii ionice. Combinaţia se datoreşte probabil unei legături de hidrogen $H_3N...H-O-H$.

Din punctul de vedere al teoriei electronice a valenţei, amoniacul neutru ar trebui să fie foarte instabil, întrucît ar trebui să aibă o configuraţie electronică a stratului de valenţă neobişnuită compusă din nouă electroni. Prin electroliza sărurilor de amoniu cu catod de mercur se obţine un amalgan de amoniu, stabil la temperaturi joase şi instabil la încălzire. El se descompune în mercur, amoniac şi hidrogen, nepermiţînd separarea amoniului. Acesta se mai formează şi la contactul amalgamului de sodiu cu o soluţie de clorură de amoniu:

$$NH_4^+ + NaHg_x = (NH_4)Hg_x + Na$$

$$2NH_4Hg_x = 2NH_3 + H_2 + 2xHg$$

Radicalul amoniu se mai obţine la $-70°C$ tratînd sodiul lichid cu iodură de amoniu:

$$NH_4I + Na = NaI + NH_4$$

Reacţionează cu iodul formînd NH_4I şi se descompune pe la $-40°C$. Sărurile de amoniu sublimă la încălzire. Temperatura de disociere a sărurilor de amoniu depinde de tăria acidului respectiv. Carbonatul de amoniu, sarea unui acid slab, miroase puternic a amoniac. La 60°C disocierea este completă. Sulfura de amoniu $(NH_4)_2S$, sarea unui acid mai slab decît acidul carbonic, nu se poate obţine cristalină decît la $-18°C$. Hidroxidul de amoniu fiind sarea unui acid şi mai slab, nu poate fi izolat. În soluţie apoasă, sărurile de amoniu se comportă din punctul de vedere al conductibilităţii electrice, al presiunii osmotice şi al coborîrii punctului de topire, ca electroliţi tari.

Fluorura de amoniu. Fluorura de amoniu se obţine din amoniac gazos şi acid fluorhidric sau prin sublimarea unui amestec de clorură de amoniu şi fluorură de sodiu. Are densitatea 1,0092. Prezintă o structură de piramidă hexagonală. Prin încălzire la 36—40°C se transformă în difluorură acidă de amoniu NH_4HF_2. Aceasta atacă silicaţii mai uşor decît acidul fluorhidric şi serveşte la prepararea fluorului prin electroliză. Sarea neutră serveşte în braserie ca dezinfectant din cauza acţiunii selective asupra germenilor.

Clorura de amoniu. A fost confundată cu sarea gemă datorită identităţii sării extrase din nisipul din Libia (*sal ammoniacum, ammos* — nisip) cu cea obţinută în Egipt prin sublimarea excrementelor de cămilă. Confuzia a crescut în secolul al VII-lea cînd s-a importat în Europa din Asia o sare care era de origine vulcanică şi se numea greşit cînd sal armoniacum cînd sal armeniacum. Alcaliile volatile, adică amoniacul, s-a identificat în secolul al XVII-lea, iar ionul amoniu a fost introdus în ştiinţă în secolul

al XIX-lea de S e b e c k şi A. M. A m p è r e. Se prepară sublimînd cenuşa excrementelor de cămilă, încălzind sarea gemă cu gunoi sau resturi organice, din acid clorhidric şi amoniac, prin dublă descompunere din clorură şi un metal alcalin sau alcalino-pămîntos şi un sulfat, azotat, carbonat acid de amoniu. În prezent se prepară prin acţiunea acidului clorhidric asupra apelor amoniacale din retortele de cocsificare a huilei.

Cristalizează într-o reţea de tip cub centrat. Există două forme cristaline α şi β cu punct de tranziţie 184,4°C. Densitatea sa este 1,532. În absenţa completă a umidităţii se volatilizează fără descompunere. Efectul termic al reacţiei de neutralizare este normal:

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl \qquad \Delta H = -12,27 \text{ kcal}$$

Majoritatea reacţiilor sale sînt cele ale produşilor de descompunere. Cu metalele şi oxizii formează cloruri. Reduce o serie de cloruri ca: $FeCl_3$, $CrCl_3$, $SbCl_5$:

$$6FeCl_3 + 2NH_4Cl = 6FeCl_2 + 8HCl + N_2$$

Clorura de amoniu suferă o hidroliză înaintată:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows HCl + NH_4OH \qquad K = 65 \cdot 10^{-4} \ (15°C)$$

Clorura de amoniu serveşte la decaparea metalelor în scopul lipirii lor cu aliajul de cositor şi plumb. Prin încălzire, clorura de amoniu se disociază şi acidul clorhidric rezultat curăţă suprafaţa oxizilor făcînd posibilă adeziunea aliajului topit.

Bromura de amoniu. Se obţine bromură de amoniu din amoniac şi acid bromhidric sau din brom şi amoniac, cînd are loc reacţia principală:

$$8NH_3 + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2$$

Cristalizează într-o reţea cubică centrată. Densitatea ei este 2,429 la 25°C. Sublimă la presiunea obişnuită, disociindu-se. Se dizolvă 81,4 g în 100 g apă la 30°C. Măsurători de conductibilitate indică o ionizare puternică. Se cunosc o serie de compuşi de adiţie: NH_4Br_3, NH_4Br_2I, NH_4BrNH_3, $NH_4Br.3NH_3$.

Iodura de amoniu. Se prepară din amoniac şi acid iodhidric sau prin acţiunea unei soluţii de carbonat de amoniu asupra iodurii de fier (II). Iodura de amoniu se obţine şi prin acţiunea amoniacului în porţiuni asupra unui amestec de 10 părţi iod în 60 părţi apă oxigenată. Iodura de amoniu se separă după încălzire:

$$2NH_3 + I_2 + H_2O_2 = 2NH_4I + O_2$$

Iodura de amoniu cristalizează într-o reţea cubică centrată sau în una cubică cu feţe centrate. Sublimă prin încălzire dînd iod:

$$NH_4I \rightleftarrows HI + NH_3 \text{ şi } 2HI \rightleftarrows I_2 + H_2.$$

Se topeşte sub presiune la 551±3°C. Este solubilă în apă, alcool metilic, etilic, acetonă, amoniac lichid. Se cunosc amoniacaţii : $NH_4I.NH_3$, $NH_4I.3NH_3$, $NH_4I.4NH_3$, $NH_4I.6NH_3$ şi poliiodurile : NH_4I_3, NH_4Br_2I, NH_4Cl_4I.

Sulfuri de amoniu. Studiul sistemului NH_3-H_2S a scos în evidenţă existenţa combinaţiilor : $(NH_4)_2S$ şi NH_4HS (L. Scheflan şi C. R. Mac Crosky — 1932). Ambele combinaţii se obţin amestecînd stoechiometric gazele respective şi răcindu-le. Sulfura neutră formează o serie de compuşi de adiţie : $(NH_4)_2S.C_2H_5OH$, $(NH_4)_2S.2NH_3$ etc. Sulful se dizolvă în sulfura de amoniu acidă sau neutră formînd polisulfuri, care s-au separat prin cristalizare : $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S_3$, $(NH_4)_2S_4$, $(NH_4)_2S_5$, $(NH_4)_2S_7$, $(NH_4)_2S_9.0,5H_2O$. Compoziţia lichidului din care se separă aceste polisulfuri este complexă.

Sulfaţi de amoniu. Se cunosc săruri neutre şi acide ale aproape tuturor acizilor sulfului. Cel mai important este sulfatul de amoniu, care se utilizează în mare parte ca îngrăşămînt. Se prepară prin acţiunea amoniacului de sinteză sau din cocserii asupra acidului sulfuric. Pentru prepararea sulfatului de amoniu se utilizează sulfatul de calciu natural sau cel rezultat de la fabricarea acidului fosforic conform reacţiei :

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O + CaSO_4 \rightleftarrows CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Se poate obţine astăzi sulfat de amoniu uscat prin procedeul G. Fauser (D. R. P. 529603—1931).

Sulfatul de amoniu are densitatea 1,7734 la 20°C şi cristalizează în sistemul romboedric. Se dizolvă în apă cu absorbţie de căldură şi este insolubil în alcool absolut.

Peroxidisulfatul de amoniu $(NH_4)_2S_2O_8$ se obţine prin oxidarea anodică a unei soluţii saturate de sulfat în acid sulfuric diluat, protejată de reacţiile catodice printr-o diafragmă sau de puţin dicromat. Cristalizează în sistemul monoclinic. Este cel mai solubil peroxidisulfat.

Azotitul de amoniu. Această substanţă se poate prepara prin dublul schimb sau prin metoda S. P. L. Sörensen (1894) : 200 g carbonat de amoniu se tratează cu vapori nitroşi pînă la consistenţă semilichidă. Se extrage cu 200 cm³ alcool absolut şi după răcire la 0°C se precipită cu eter. Cristalele sînt incolore sau posedă o tentă gălbuie specifică azotiţilor. Este foarte solubil în apă, alcool etilic şi metilic. Explodează pe la 60—70°C.

Azotatul de amoniu. Azotatul de amoniu se găseşte în apa de ploaie, în zăpadă, în produsele de putrefacţie a materiilor organice însoţite de oxidarea amoniacului. Se obţine prin neutralizare directă şi concentrarea soluţiei sau prin dublu schimb pornind de la un azotat alcalin :

$$(NH_4)_2SO_4 + 2MNO_3 \rightleftarrows M_2SO_4 + 2NH_4NO_3$$

Se cunosc şase forme ale azotatului cristalin. La temperatura obişnuită cristalizează în sistemul romboedric. Este higroscopic, din care cauză se manipulează greu ca îngrăşămînt. La 30°C se dizolvă 241,8 g sare în 100 g apă. Dizolvarea este însoţită de absorbţie de căldură (6,2 kcal/mol). Este

solubil în acetonă și alcool metilic. Se descompune termic formîndu-se azot și tetraoxid de diazot sau unul dintre compușii trioxid de diazot, oxid de azot sau oxigen :

$$4NH_4NO_3 = 3N_2 + N_2O_4 + 8H_2O$$

sau

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Azotatul de amoniu pur nu este exploziv, însă în prezența substanțelor oxidabile explodează. Substanțele organice, hîrtia sau lemnul, îl fac exploziv. Reacționează ca oxidant transformîndu-se în azot și apă. În stare topită atacă oxizii metalici, formîndu-se azotatul metalului respectiv și degajînd amoniac și apă. Atacă și unele metale :

$$3NH_4NO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + N_2 + 2NH_3 + 3H_2O$$

Formează săruri duble : $NH_4NO_3 . 2HNO_3$, $NH_4NO_3 . HNO_3$, $NH_4NO_3 . 3NH_3$. Se utilizează la fabricarea explozivilor și ca îngrășămînt în agricultură.

Carbonatul de amoniu. Se obține carbonat de amoniu din dioxid de carbon și o soluție apoasă de amoniac. Se formează un amestec de carbonat neutru de amoniu $(NH_4)_2CO_3$, carbonat acid de amoniu NH_4HCO_3 și de carbamat de amoniu $NH_4CO_2NH_2$. Carbonatul neutru pierde ușor o moleculă de amoniac trecînd în carbonat acid. Hidrolizează descompunîndu-se. Se formează acid carbonic și amoniac, ambele volatile.

Ureea. Altădată se obținea uree de la cianamida de calciu. Astăzi se prepară din dioxid de carbon și amoniac. Carbamatul de amoniu format intermediar se descompune :

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \qquad \Delta H = -38 \text{ kcal}$$

$$NH_2COONH_4 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad \Delta H = 7,7 \text{ kcal}$$

Transformarea în uree este favorizată de un exces de amoniac și retrogradată de apă. Se lucrează la 170°C și 190 atm, cînd se transformă circa 50—60 % în interval de 20 min. Reacția are loc într-o autoclavă. Ureea se folosește ca îngrășămînt solid sau lichid. Este o materie primă pentru rășini sintetice prin condensare cu formaldehidă, lacuri și clei, ca produs intermediar pentru hidrazină și acizi amidosulfonici, uretani, pentru produse farmaceutice și cosmetice, ca adaos la nutreț etc.

P r o p r i e t ă ț i f i z i o l o g i c e a l e a m o n i a c u l u i. O cantitate de 0,5% amoniac în aer (25 mg/m³) este suficientă pentru ca după o ședere de 5—10 min, persoana să se găsească în pericol de moarte. O mască cu sulfat de cupru și cu cărbune activ poate asigura o protecție eficace. Gazul acționează iritant asupra ochilor și mucoaselor și ca un toxic general. Globulele sîngelui și endoteliul vaselor sanguine sînt profund afectate, materiile grase din organism degenerează puternic, mai ales cele ale ficatului și rinichiului. Se constată un atac al ganglionilor cerebrali și al sistemului circulator. Sărurile de amoniu sînt și ele toxice.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Amoniacul se recunoaşte prin miros şi prin reacţia sa alcalină în prezenţa apei. Din săruri de amoniu încălzite cu o bază se degajă amoniac. O soluţie alcalină de iodomercuriat de potasiu (reactiv J. Nessler) sau cloromercuriat de sodiu (S. S. G r a v e s — 1915) formează un precipitat brun sau galben de iodură sau clorură de oxidimercuriamoniu:

$$2K_2[HgI_4]+3KOH + NH_3 = O\left\langle\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\rangle NH_2-I + 7KI + 2H_2O$$

Într-o soluţie amoniacală de fenoli în prezenţa unui oxidant, apare o tentă albastră-verde.

Hexacloroplatinatul de amoniu uscat la 130°C se poate cîntări ca atare sau se poate calcina şi se cîntăreşte platina. Amoniacul se determină volumetric descompunînd cu hidroxizi substanţa şi prinzînd gazul într-un acid titrat în exces. Se titrează apoi excesul de acid cu o bază şi prin calcul rezultă cantitatea de amoniac. Se poate titra o sare de amoniu cu o bază pînă la virajul unui indicator (fenolftaleină în alcool 80%). Se poate de asemenea titra acidul rezultat în reacţia:

$$4NH_4^+ + 6HCHO = 6H_2O + (CH_2)_6N_4 + 4H^+$$

S-au elaborat metode şi pentru determinarea amoniacului lichid (H. W. H o d g s o n şi J. H. G l o v e r — 1952).

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Din cauza întrebuinţării sale în industrie şi în agricultură, amoniacul se fabrică în cantităţi enorme. Întrebuinţarea sa principală se referă la fabricarea acidului azotic şi a îngrăşămintelor amoniacale, ca: sulfat de amoniu, azotat de amoniu, uree etc. Amoniacul în stare lichidă se utilizează în industria frigului din cauza căldurii sale de vaporizare mare şi a uşurinţei de lichefiere. Este folosit şi pentru diferite studii ştiinţifice. Amoniacul serveşte în industria coloranţilor, a materialelor plastice, în industria farmaceutică. Procedeul E. Solvay pentru prepararea carbonatului de sodiu utilizează amoniac. Se găseşte în comerţ sub formă de soluţii de concentraţie 25—35% sau lichefiat în tuburi de oţel.

Derivaţii halogenaţi ai amoniacului. Derivaţii halogenaţi ai amoniacului sînt produşi de substituţie ai hidrogenului din amoniac. Stabilitatea şi reactivitatea scade de la fluor la iod şi scade cu cît cantitatea de halogen este mai mică (tabelul 89). Se cunosc în stare pură trifluorura, triclorura, pe cînd triiodura de azot şi tribromura de azot se cunosc sub formă de amoniacaţi. Metoda generală de preparare constă în acţiunea halogenilor asupra amoniacului gazos sau în soluţie.

Se cunosc numeroase oxihalogenuri. Derivaţii de tipul NOX se numesc halogenuri de nitrozil, iar NO_2X se numesc halogenuri de nitril. Ele sînt halogenurile acidului azotos şi azotic. Există derivaţi de tipul NO_3F numite halogenuri de oxinitril sau azotaţi de halogen. Lipsa pentahalo-

genurilor se explică prin lipsa unor orbitali cu o energie suficient de mică pentru a participa la hibridizarea unui atom de azot pentacovalent. Halogenarea directă a azotului nu se poate realiza din cauza tăriei legăturii N≡N. Cu excepția fluorurilor, aceste halogenuri se caracterizează prin tendința de descompunere termică și reactivitate chimică.

Tabelul 89. **Proprietățile fizice ale halogenurilor azotului**

Combinația	Punctul de topire, °C	Punctul de fierbere, °C	Densitatea g/ml
NF_3	−208,5	−129	1,537 (−129 °C)
N_2F_2 *cis*	−195	−105,7	—
N_2F_2 *trans*	−172	−111,4	—
N_2F_4		− 73	—
N_3F	−154	− 82	—
NCl_3	< −27	71	1,65 (20 °C)
N_3Br	~−45	—	—
$NBr_3 \cdot 6NH_3$	> −67	—	—
$NI_3 \cdot NH_3$	—	—	—

Fluoramine. Se cunoaște întreaga serie de fluoramine : NH_2F, NHF_2 NF_3 și chiar NF_2. Acești compuși se obțin prin electroliza fluorurii acide de amoniu topite, în funcție de temperatură și de compoziția electrolitului. Cu sarea neutră (29,8% NH_3) se obține trifluorură de azot. Cu amoniac, între 28,9 și 31%, se obține un gaz care conține 30% NF_3 și care prin condensare în aer lichid, poate fi obținută în stare pură ; cu amoniac, între 22 și 28,9%, se obține un amestec de difluorimină NHF_2 și monofluoramină NH_2F și sub 22% amoniac se obține difluorură de azot, NF_2. Difluorimina reacționează cu sodiul metalic :

$$NHF_2 + 2Na = NaH + NF_2Na$$

Trifluorura de azot. O. Ruff, J. Fischer și F. Luft (1928) au preparat trifluorura de azot prin electroliza difluorurii acide de amoniu NH_4HF_2 topite la 125°C într-un vas de cupru, cu un catod de cupru și un anod de grafit. Cu o tensiune cuprinsă între 4 și 9 V se culege la anod un amestec de trifluorură de azot, azot, hidrogen, fluoramine și ozon, oxigen și oxid de diazot. Se reține acidul fluorhidric antrenat cu fluorură de potasiu și se distrug fluoraminele și ozonul cu dioxid de mangan. Gazul se condensează fracționat succesiv la −79°C și apoi la −185°C cu zăpadă carbonică și aer lichid, apoi final în aer lichid prin care se barbotează hidrogen.

În condiții obișnuite, trifluorura de azot este un gaz incolor. Prin difracție de electroni și spectre de vibrație în infraroșu s-a demonstrat că trifluorura de azot are o structură în care atomii de fluor ocupă vîrfurile unui triunghi echilateral care formează baza unei piramide cu azotul

în vîrf. Structura se poate considera şi ca derivînd dintr-o hibridizare sp^3. Prin difracţie de electroni şi microunde s-a stabilit distanţa N—F= = 1,37 Å şi unghiul F—N—F=108,1° (J. Sheridan, W. Gordy — 1950). Prezintă un moment de dipol μ = 0,235 D. Spre deosebire de ceilalţi compuşi analogi, substanţa nu este explozivă (căldura de formare $\Delta H = -26$ kcal/mol). Trifluorura de azot este foarte inactivă. Este insolubilă în apă, nu reacţionează cu soluţiile de hidroxizi alcalini, cu mercurul şi sticla. Sub acţiunea scînteilor electrice reacţionează cu apa şi hidrogenul (O. Ruff şi H. Staub — 1928):

$$2NF_3 + 3H_2O = 6HF + N_2O_3$$

$$2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$$

Reacţia cu apa implică o polaritate pozitivă pe atomul de azot şi negativă pe cei de fluor. Aceasta explică dosebirile dintre trifluorura şi triclorura de azot. Trifluorura de azot deplasează iodul din acidul iodhidric:

$$2NF_3 + 6HI = N_2 + 3I_2 + 6HF$$

Cloramine. F. Raschig (1907) a pus în evidenţă cloramina NH_2Cl în reacţia de preparare a triclorurii de azot NCl_3 din clor sau hipocloriţi şi amoniac, iar W. A. Noyes (1920) a demonstrat existenţa dicloriminei $NHCl_2$. Proporţia celor trei compuşi depinde de pH. La pH < 3 predomină triclorura de azot NCl_3, între 3 < pH < 5 predomină diclorimina $NHCl_2$ şi pentru pH > 8 predomină cloramina NH_2Cl. Într-un amestec echimolecular de amoniac şi hipoclorit cu pH circa 7 au loc reacţiile:

$$NaClO + NH_4OH \rightleftarrows NH_4ClO + NaOH$$

$$NH_4ClO = NH_2Cl + H_2O$$

Folosind amestecuri tampon pe bază de acetat, borat sau fosfat R. M. Chapin (1929—1931) a obţinut cloramina pură.

Lichidul se condensează fracţionat prin răcire cu aer lichid. Există pericolul unei explozii. Poate fi izolată prin distilarea fracţionată a soluţiei apoase în vid.

Cloramina se condensează în aer lichid sub forma unor cristale incoore care se topesc la —68°C (W. Markwald şi M. Wille — 1923) Se descompune prin hidroliză:

$$2NH_2Cl + 2H_2O \rightleftarrows 2NH_4ClO \rightleftarrows Cl_2O + H_2O + 2NH_3$$

Cloramina se descompune la —50°C. Are acţiune iritantă asupra mucoaselor. Se comportă ca un oxidant şi clorurant. Oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric, deplasează iodul din acid iodhidric sau ioduri, iar cu cianurile formează clorura de cianogen. Soluţiile de hidroxizi alcalini şi amoniacul o descompun:

$$3NH_2Cl + 3KOH = 3KCl + N_2 + NH_3 + 3H_2O$$

Cloraminele au o structură piramidală (G. E. M o o r e și R. M. B a d g e r —1953).

Triclorura de azot NCl_3. P. L. D u l o n g (1811) a preparat triclorura de azot făcînd să acționeze clorul la 8°C asupra soluției unei săruri de amoniu. R. M. C h a p i n (1929—1931) a preparat-o pură prin acțiunea clorului asupra ionilor NH_4^+ la un *p*H sub 4,4. Clorul se poate obține prin electroliză. El reacționează cu excesul de sare dizolvată la anod:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

H. K o l b e (1847) a preparat-o electrolizînd o soluție concentrată de clorură de amoniu într-un tub în U cu ulei de terebentină în spațiul catodic. Triclorura de azot formată reacționează violent cu terebentina producînd scîntei și mici explozii nepericuloase. Se poate prepara din sulfat de amoniu și extrage în tetraclorură de carbon (W. A. N o y e s Inorganic Syntheses — 1939). S-a preconizat și acțiunea acidului hipocloros asupra sulfatului de amoniu.

Triclorura de azot se îndepărtează cu un curent de aer, se usucă într-o coloană cu piatră ponce sulfurică și se condensează într-un amestec răcitor. S-a semnalat și reacția:

$$NOCl + PCl_5 = POCl_3 + NCl_3$$

Triclorura de azot este un lichid galben uleios, cu densitate de 1,653. Se topește la —90°C. Distilă la 71°C. Vaporii irită puternic mucoasele. Triclorura de azot explodează în contact cu substanțele organice (terebentina, cauciucul, grăsimile). Se poate conserva în soluție de disulfură de carbon, tetraclorură de carbon sau benzen la întuneric. Caracterul exploziv este în concordanță cu valoarea mare negativă a căldurii de formare. Explozia are loc datorită descompunerii:

$$2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 \qquad \Delta H = 2{,}55 \text{ kcal}$$

În soluții concentrate au loc reacțiile:

$$NCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows NH_3 + 3HClO$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$HClO + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$$

Această hidroliză atestă că la ruperea legăturii clorul apare cu șase electroni, adică Cl^+, spre deosebire de majoritatea hidrolizelor altor combinații ale clorului în care el se constituie ca un anion Cl^- cu opt electroni. Aceasta nu înseamnă că triclorura de azot este o combinație ionică, ci este vorba doar de repartiția electronilor în complexul activat. Pare curios că o substanță endotermă și instabilă se formează la temperatură joasă. Pentru ca reacția să aibă loc se produc fenomene exoterme intermediare (dispariția clorurii de amoniu cînd se cîștigă căldură de dizolvare pozitivă, hidra-

tarea acidului clorhidric) care fac reacția exotermă. Se zice că avem de a face cu reacții cuplate energetic.

Clorura de amoniu poate reacționa cu un exces de triclorură de azot :

$$NH_4Cl + NCl_3 = N_2 + 4HCl$$

Acidul clorhidric o descompune lent (A. W. N o y e s) :

$$NCl_3 + 4HCl \rightleftarrows NH_4Cl + 3Cl_2 \qquad \Delta H = -41{,}8 \text{ kcal}$$

În prezența apei, clorura de azot este un clorurant și un oxidant. În absența apei se comportă ca un clorurant și provoacă explozii cu hidracizii nemetalelor monovalente, divalente, cu hidrogenul arsenat etc. Cuprul, mercurul și o serie de oxizi reacționează cu triclorura de azot transformîndu-se în cloruri. Cu substanțele organice dă reacții de clorurare, adiție și substituție.

B r o m a m i n e. S-a admis că în reacția dintre brom și amoniac în soluție eterică la —80°C s-ar forma bromamina NH_2Br și dibromimina $NHBr_2$ (G. H. C o l e m a n și G. E. G o h e e n — 1936) :

$$2NH_3 + Br_2 = NH_4Br + NH_2Br$$

Lichidul conține o substanță instabilă care deplasează iodul din acid iodhidric și se descompune în prezența apei cu formare intermediară de hipobromit :

$$NH_2Br + H_2O \rightleftarrows NH_4BrO$$

Tribromura de azot. E. M i l l o n (1838) a preparat tribromura de azot prin acțiunea, picătură cu picătură, a triclorurii de azot asupra unei soluții de bromură de potasiu. Se separă un ulei negru, iritant și foarte lacrimogen. S-a obținut și prin electroliza unei soluții de bromură de amoniu. Prin acțiunea bromului (la presiunea de 1—2 mm Hg) asupra amoniacului în exces la —95°C se obține un amoniacat ($NBr_3 \cdot 6NH_3$) care la —70°C se descompune în azot, bromură de amoniu și amoniac cu explozie. Se mai formează în reacția dintre cianatul de brom și amoniac în soluție de clorură de etil.

Amoniacatul este un compus solid roșu, stabil la —95°C, care explodează la —70°C. Este solubil în amoniac lichid și eter. Cu amoniacul reacționează astfel :

$$NBr_3 + 4NH_3 = N_2 + 3NH_4Br$$

Iodamine. În reacția dintre iod și amoniac se pare că se formează puțină iodamină NH_2I (E. R o e d e r e r — 1936).

Triiodura de azot. O soluție apoasă sau alcoolică de amoniac gazos sau lichid reacționează cu iodul solid sau cu iodul dizolvat în iodură de potasiu, alcool sau apă regală. Se poate utiliza o soluție de hipoiodit de potasiu. Cînd compusul nu se descompune, tinde a avea formula $NI_3 . NH_3$. Prin

acţiunea iodului asupra amoniacului lichid O. R u f f (1900) a obţinut gama de compuşi : $NI_3 \cdot 12NH_3$, $NI_3 \cdot 3NH_3$, $NI_3 \cdot 2NH_3$, $NI_3 \cdot NH_3$. Faptul că nu se formează iodamină, diiodimină ci amoniacat rezultă din formarea trietilaminei în reacţia următoare :

$$3Zn(C_2H_5)_2 + 2(NI_3 \cdot NH_3) = 2NH_3 + 3ZnI_2 + 2N(C_2H_5)_3$$

Triiodura de azot pură pare a fi fost obţinută de H. W. C r e m e r şi D. R. D u n c a n (1931) prin reacţia în fază gazoasă :

$$4NH_3 + 3IBr = NI_3 + 3NH_4Br$$

Amoniacatul triiodurii de azot este un oxidant puternic. Perfect uscat, amoniacatul explodează. Sub presiune redusă amoniacatul nu explodează ci se descompune şi apare chiar triiodura de azot NI_3. Aceasta se descompune la rîndul său. Lumina descompune triiodura de azot. Cu apa hidrolizează după reacţia :

$$NI_3 + 3H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 3HIO$$

Toate corpurile care reacţionează cu produşii de hidroliză accelerează reacţia : clorul, bromul, apa oxigenată, acizii sulfuros, fosforos, arsenos, cianhidric etc.

Hidroxilamina. Înlocuind hidrogenul din amoniac cu grupa OH scade caracterul bazic. Primul compus este hidroxilamina NH_2OH, ultimul ar fi acidul ortoazotos $N(OH)_3$. Însă moleculele polihidroxilice au tendinţa de anhidrizare şi în consecinţă se cunoaşte acidul azotos NOOH. Hidroxilamina este o fază intermediară de reducere a compuşilor oxigenaţi ai azotului înainte de a se ajunge la amoniac. Hidroxilamina a fost preparată de W. L o s s e n în anul 1865 în soluţie sau ca o combinaţie cu acizii, şi de L o b r y de B r u y n în anul 1890 în stare pură.

Preparare. W. L o s s e n a preparat hidroxilamina trecînd un curent de oxid de azot în acid clorhidric conţinînd staniu care se dizolvă dînd hidrogen activ.

$$NO + 3H = NH_2OH$$

Acidul azotic sau acidul azotos pot fi reduşi la hidroxilamină de o soluţie clorhidrică de staniu (II) la cald şi de amalgamul de sodiu. Acidul azotic poate fi redus de săruri de staniu (II), fier (II), titan (III). Acidul azotic, azotos sau sărurile lor dizolvate în eter pot fi reduse de acidul sulfuros, sulfhidric, sulfuri, metale alcaline, magneziu, cadmiu, zinc, aluminiu, acid ditionos etc. Randamentele sînt slabe.

O metodă comercială bună de preparare a hidroxilaminei constă în hidroliza nitroparafinelor, de exemplu, a nitrometanului în soluţie sulfurică :

$$CH_3NO_2 + H_3O^+ \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH + NH_3OH^+$$

Prin acţiunea dioxidului de sulf asupra azotitului de sodiu la 0°C în condiţii de $pH > 4,3$ au loc reacţiile (F. R a s c h i g — 1887):

$$NaNO_2 + SO_2 + H_2O = NaHSO_3 + HNO_2$$

$$HNO_2 + 2NaHSO_3 = NOH(SO_3Na)_2 + H_2O$$

Tratînd cu puţin acid sulfuric se amorsează hidroliza cu producerea sării de sodiu a acidului hidroxilamin-monosulfonic (G. K. R o l l e f s o n şi C. F. O l d e r s h a w — 1932):

$$N(OH)(SO_3Na)_2 + H_2O = NaHSO_4 + NH(OH)(SO_3Na)$$

Încălzind la 90—95°C, hidroliza devine completă şi se obţine sulfat de hidroxilamină:

$$HN(OH)SO_3Na + H_2O = NH_2OH + NaHSO_4$$

Hidroxilamina se mai poate obţine electrolizînd acidul azotos, azotic (10%) sau sărurile lor în mediu sulfuric (J. T a f e l — 1902). Cu un catod de plumb amalgamat se obţine cel mai bun randament (65%). Un exces de acid sulfuric (50%) fixează hidroxilamina formată:

$$NO_3^- + 7H^+ + 6e = NH_2OH + 2H_2O$$

În compartimentul catodic, acidul azotic curge încet, sub agitare şi răcire şi sub o densitate de curent de 120—160 A/dm².

Hidroxilamina se purifică prin cristalizare. Hidroxilamina se obţine ca sulfat de hidroxilaminiu. Pentru a o transforma în clorură de hidroxilaminiu se tratează sulfatul de hidroxilaminiu cu clorură de bariu.

Deplasarea hidroxilaminei din săruri se face cu hidroxid de bariu, sau prin tratare cu butilat de sodiu:

$$C_4H_9ONa + NH_2OH \cdot HCl = NaCl + C_4H_9OH + NH_2OH$$

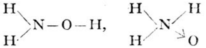
Clorura de sodiu insolubilă se separă. Răcind la —10°C cristalizează hidroxilamina. Concentrarea soluţiilor este periculoasă din cauza exploziei. Se purifică răcind soluţia alcoolică concentrată la —18°C, cînd se depun foi cristaline sau ace atunci cînd soluţia este diluată.

Proprietăţi fizice. Hidroxilamina anhidră constă din cristale transparente, incolore şi fără miros foarte higroscopice. Cristalizează în sistemul rombic. Este solubilă în apă în orice proporţie şi în alcooli şi este insolubilă în benzen şi eter de petrol.

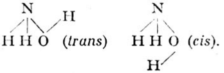
Constantele termice anormale, solubilitatea selectivă o aseamănă cu apa şi amoniacul şi reflectă un caracter polar, probabil şi o asociere. Din măsurători crioscopice şi de conductibilitate se trage concluzia că există probabil un hidroxid $NH_3(OH)_2$ care se disociază analog apei şi amoniacului şi face soluţia slab alcalină:

$$NH_3(OH)(OH) \rightleftarrows (NH_3OH)^+ + HO^- \qquad K = 6,6 \cdot 10^{-9}$$

Constanta de echilibru arată că hidroxilamina este mai puțin bazică decît amoniacul și hidrazina. Hidroxilamina poate funcționa fie ca bază, fie ca acid cîștigînd sau pierzînd protoni. Hidroxilamina topită dizolvă ioduri, bromuri și cianuri ale metalelor alcaline, azotați ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Probabil acestea sînt puțin ionizate, deoarece la amestecarea unor soluții de sulfat de potasiu și azotat de bariu nu se formează un precipitat. Față de acizi, baze și săruri, hidroxilamina lichidă se comportă analog apei. Cele două forme tautomere cărora li s-a atribuit un caracter reducător și respectiv oxidant nu au putut fi clarificate prin raze X care nu pot repera poziția hidrogenului :



S-au făcut studii în infraroșu și de difracție (P. A. Giguere, I. D. Liu — 1952). Frecvențele de vibrație relevă două forme, *cis* și *trans* și legături de hidrogen în stare solidă :



Potențialul normal de reducere al hidroxilaminei este : —0,30 V în soluție alcalină și +0,4 V în soluție acidă.

Proprietăți chimice. Prin proprietățile sale, hidroxilamina se apropie de amoniac. Gradul de oxidare minus unu al azotului o face ca în mod excepțional să poată funcționa ca un oxidant. Se mai poate face o analogie între hidroxilamină și hidrazină pe de o parte și între hidroxilamină și apă oxigenată pe de altă parte. Hidroxilamina derivă formal de la hidrazină prin înlocuirea unei grupe NH_2 cu o grupă OH. Molecula NH_2OH poate fi scrisă ca 1/2 $(N_2H_4 \cdot H_2O_2)$.

Principalele sale proprietăți chimice sînt : caracterul bazic, acțiunea reducătoare, oxidantă și formarea unor produși de adiție și substituție.

Hidroxilamina este instabilă. Se descompune la încălzire slabă, iar la 100°C explodează. Hidroxizii alcalini favorizează descompunerea, de aceea sticlele în care se păstrează se spală cu acizi. Au loc reacțiile simultane :

$$3NH_2OH = N_2 + NH_3 + 3H_2O \qquad \Delta H = 3.57 \text{ kcal}$$

$$4NH_2OH = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O \qquad \Delta H = 4 \cdot 15{,}2 \text{ kcal}$$

Prima reacție are loc în mediu neutru sau alcalin, iar a doua în mediu acid, fiind catalizată de negru de platină.

Hidroxilamina acționează ca reducător. Se oxidează în contact cu aerul și în oxigen se poate aprinde. Ozonul umed o oxidează la azotat de

hidroxilaminiu, apa oxigenată la acid azotic. Halogenii o oxidează la azot (clorul) sau la oxid de diazot (iodul):

$$2[NH_3OH]^+ + 2I_2 = 6H^+ + 4I^- + N_2O + H_2O$$

Hidroxilamina reduce acidul selenos la selen. Acidul azotos sau azotiții reacționează cu sărurile de hidroxilaminiu dînd oxid de diazot:

$$MNO_2 + NH_3OHX = MX + N_2O + 2H_2O$$

Hidroxilamina se aprinde în contact cu permanganatul de potasiu. Vanadații trec la sare de vanadil, cromații sau dicromații trec în săruri de crom și oxizii metalici sînt reduși la metal. Oxidanții energici ca apa oxigenată, acidul azotos, permanganatul de potasiu, hipocloritul de sodiu o oxidează după condiții la oxid de diazot, oxid de azot, acid azotos sau azotic. Aceste proprietăți reducătoare depind în mare măsură de aciditatea mediului. În soluții acide reduce Ag^+, Au^{3+}, Hg^{2+}, MnO_4^-, Fe^{3+}, Br_2 și alți oxidanți cu punere în libertate de azot sau oxizi de azot:

$$2FeCl_3 + 2NH_2OH = N_2 + 2FeCl_2 + 2HCl + 2H_2O$$

$$4FeCl_3 + 2NH_2OH = N_2O + 4FeCl_2 + 4HCl + H_2O$$

Sărurile de argint sînt reduse la argint metalic, oxidul de mercur (II) sau sărurile de mercur (II) sînt reduse la metal, iar cele de cupru (II) la oxid de cupru (I):

$$2AgCl + 2NH_2OH = 2Ag + N_2 + 2HCl + 2H_2O$$

$$2HgO + 2NH_2OH = 2Hg + 3H_2O + N_2O$$

$$2CuCl_2 + 2NH_2OH = Cu_2O + N_2 + 4HCl + H_2O$$

În prezența reducătorilor energici ca săruri de crom (II) sau de titan (III), hidroxilamina se comportă ca oxidant. Ea trece în aceste procese într-o sare de amoniu:

$$[NH_3OH]Cl + 2H^+ + 2e = NH_4Cl + H_2O$$

Triclorura de titan în soluție clorhidrică este oxidată la rece de clorura de hidroxilaminiu, hidroxidul de fier (II) este oxidat în mediu alcalin la hidroxid de fier (III):

$$2TiCl_3 + 2HCl + [NH_3OH]Cl = 2TiCl_4 + NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O = NH_3 + 2Fe(OH)_3$$

Anhidrida sulfuroasă este oxidată la acid sulfuric.

Azotiții sînt oxidați în mediu alcalin. Anhidrida arsenoasă este oxidată de hidroxilamină la acid arsenic, hidroxizii de staniu (II) și de fier (II), sînt oxidați la oxid de staniu (IV) și de fier (III). Compușii de vanadiu, molibden, titan trivalenți sînt oxidați în mediu alcalin.

Produșii de adiție și coordinație se obțin în număr limitat din cauza caracterului său oxidant. Hidroxilamina precipită cu soluția unei sări un hidroxid care se dizolvă în exces. Din soluție se separă produși de adiție ca : $MgCl_2 . 2NH_2OH . 2H_2O$, $CuCl_2 . nNH_2OH . n'H_2O$. În combinațiile complexe hidroxilamina are rolul unui ligand ca și amoniacul. Astfel se cunosc $[Ni(NH_2OH)_6]SO_4$, $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$, $[Zn(NH_2OH)_2]Cl_2$ etc.

Cu ioni centrali care se leagă de liganzi prin orbitali $3d$, $4s$ și $4p$ în mediu alcalin are loc o dismutație a hidroxilaminei care se transformă în ionul NO^- care ia locul unui ligand :

$$2NH_2OH = NH_3 + NH(OH)_2 \qquad NH(OH)_2 = HNO + H_2O$$

$$HNO + OH^- = NO^- + H_2O \qquad [MX_n]^{p-} + NO^- = X^- + [MX_{n-1}NO]^{p-}$$

Acest fenomen se observă cu ionii $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

În mediu acid hidroxilamina adiționează un proton. După coordinarea protonului H^+, cationul hidroxilaminiu formează săruri. Tăria bazei respective nu se cunoaște din cauza instabilității soluțiilor. Căldura de neutralizare de 9,26 kcal indică o bază mai slabă. Sărurile de hidroxilaminiu sînt mai hidrolizabile, deci soluțiile au un caracter mai acid, nu sînt izomorfe cu cele de amoniu din cauza cationilor mult diferiți ca structură, nu sînt sublimabile ca cele de amoniu din cauza stabilității mai mici.

Sărurile de hidroxilaminiu se obțin tratînd baza cu acizii respectivi :

$$NH_2OH + HCl = [NH_3OH]Cl$$

$$NH_2OH + HNO_3 = [NH_3OH]NO_3$$

$$NH_2OH + HNO_2 = [NH_3OH]NO_2$$

$$2NH_2OH + H_2SO_4 = [NH_3OH]_2SO_4$$

Azotitul de hidroxilaminiu $O{=}N{-}O{-}NH_3{-}OH$ este izomer cu azotatul de amoniu $\begin{matrix}O \searrow \\ O \nearrow\end{matrix} N{-}O{-}NH_4$. Este vorba de o izomerie structurală. Sărurile de hidroxilaminiu sînt mai slabe decît baza liberă însă prin încălzire se descompun :

$$3[NH_3OH]Cl = NH_4Cl + N_2 + 3H_2O + 2HCl$$

Clorura de hidroxilaminiu $NH_3(OH)Cl$ se obține reducînd derivații oxigenați ai azotului în mediu clorhidric, prin hidroliza oximelor și prin dublul schimb între sulfatul de hidroxilaminiu și diclorura de bariu. Constă din lame sau ace monoclinice de densitate 1,676. Se dizolvă ușor în apă cu reacție acidă.

Bromura de hidroxilaminiu se obține prin dublul schimb între sulfatul de hidroxilaminiu și dibromură de bariu. Este izomorfă cu clorura de hidroxilaminiu și mai reducătoare. Iodura este delicvescentă și instabilă. Se

cunoaşte de asemenea un sulfat $(NH_3OH)_2SO_4$, perclorat NH_3OHClO_4, azotat NH_3OHNO_3, fosfaţi, fosfiţi etc.

Caracterul acid al hidroxilaminei poate fi pus în evidenţă prin reacţii de substituţie a hidrogenului cu metale. Sărurile respective sînt mai puţin explozive şi hidrolizabile decît baza.

Astfel, sodiul reacţionează cu incandescenţă cu hidroxilamina anhidră, iar o soluţie eterică formează o masă albă voluminoasă higroscopică de $NH_2(ONa)$ care se poate aprinde la aer. Se cunosc şi $(NH_2O)_2Ca$, $(NH_2O)_2Zn.$ $.3H_2NOH$.

Hidrogenul legat de azot poate fi substituit prin reacţii cu substanţe organice ca aldehide, cetone, cloruri acide etc. :

$$>C = O + NH_2OH = H_2O + >C = NOH$$

În reacţia scrisă rezultă o oximă. Se cunosc acizii hidroxilamidosulfonic $HO-NHSO_3H$ şi hidroxilimidodisulfonic $HO-N(SO_3H)_2$. Aceştia sînt foarte instabili însă sărurile lor sînt bine cunoscute. Clorhidratul de hidroxilaminiu reacţionează cu dioxidul de sulf prin răcire cu gheaţă, formînd acidul amidosulfonic :

$$[NH_3OH]Cl + SO_2 = O_2S(OH)(NH_2) + HCl$$

Este un compus alb, cristalin, care formează săruri.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i o l o g i c e. Hidroxilamina pură atacă pielea. După un timp se formează băşicuţe. Soluţia sa alcoolică este dăunătoare. Doza mortală prin injecţii subcutanate este de circa 32 mg/kg.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. O soluţie amoniacală de oxid de cupru (II) dă un precipitat roşu cu o soluţie de hidroxilamină. Reduce la fierbere sulfura de amoniu la sulf şi dacă se adiţionează amoniac şi alcool apare o coloraţie roşie purpurie a cărei sensibilitate este $2 \cdot 10^{-6}$ g (A. B a l l a n d — 1906). În prezenţa unei săruri de mangan drept catalizator, sensibilitatea devine $5 \cdot 10^{-7}$ g. Hidroxilamina poate fi titrată în prezenţă de metiloranj ca indicator sau pe baza puterii sale reducătoare.

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Hidroxilamina se utilizează în chimia analitică drept agent reducător care se poate degaja uşor din mediu după reacţie. În chimia organică se foloseşte pentru prepararea unor serii de combinaţii, dintre care cele mai importante sînt oximele.

COMBINAŢII POLIAZOTATE

Hidrazina este un compus poliazotat. Ea derivă de la amoniac înlocuind un hidrogen cu o grupă NH_2. Se cunosc şi alţi diazotaţi ca nitrozamina $NONH_2$, nitramina O_2NNH_2 şi nitrohidroxilamina O_2NNHOH. Hidrazina a fost numită şi diamidă, întrucît se consideră formată din două grupe $-NH_2$.

Hidrazina. A fost preparată de Th. Curtius și R. Jay (1889) din produșii săi organici de substituție și apoi de F. Raschig (1907) pornind de la amoniac.

Preparare. Primele metode s-au bazat pe hidroliza hidrazinelor organice. Astfel guanidina $NH{=}C(NH_2)_2$ nitrată și apoi redusă cu amalgam de sodiu dă aminoguanidină $NH{=}CNH_2NH{-}NH_2$ care prin hidroliză alcalină se descompune total (J. Thiele — 1892):

$$NH = C(NH_2)NH-NH_2 + 2NaOH + H_2O = Na_2CO_3 + 2NH_3 + NH_2 - NH_2$$

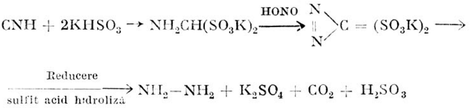
Th. Curtius și R. Jay (1889) au tratat esterul amidoacetic cu acid azotos. Prin reducere esterul diazoacetic obținut furnizează esterul hidrazinacetic. Prin hidroliză în mediu sulfuric se formează sulfatul de hidrazină acid glioxilic și alcool:

$$H_2N-CH_2-CO_2-C_2H_5 + O = N-OH = HO-N = N-CH_2-CO_2-C_2H_5 + H_2O$$

$$HO-N = N-CH_2-CO_2-C_2H_5 \xrightarrow{H_2} H_2N-N = CH-CO_2-C_2H_5 + H_2O$$

$$H_2N-N = CH-CO_2-C_2H_5 \xrightarrow[+2H_2O]{H_2SO_4} (N_2H_6)SO_4 + OCHCO_2H + CH_3CH_2OH$$

Se poate fixa sulfitul acid de potasiu pe cianură de potasiu. Se diazotează aminometansulfonatul de potasiu obținut care hidrolizează în prezența sulfitului acid de sodiu cu formare de hidrazină:



E. Divers și T. Haga (1869) reduc cu amalgam de sodiu sarea formată între oxidul de azot și o soluție alcalină de sulfit neutru de potasiu:

$$K_2SO_3 + 2NO = K_2[(NO)_2SO_3]$$

$$[(NO)_2SO_3]^{2-} + 6Na + 5H_2O = N_2H_4 + SO_4^{2-} + 6NaOH$$

Acidul diazoacetic formează prin reducere și hidroliză, hidrazină și acid glioxilic:

$$N_2{=}CHCOOH + H_2{=}N_2H_2 = CHCOOH + H_2O{=}N_2H_4 + HCO-COOH$$

F. Raschig (1910) a preparat hidrazină din amoniac, hipoclorit de sodiu și gumă arabică. Se evaporă soluția, se răcește la 0°C și se precipită hidrazina ca sulfat acid de hidrazină cu acid sulfuric concentrat:

$$NH_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$$

$$NH_2Cl + NaOH + NH_3 = H_2N-NH_2 + NaCl + H_2O$$

Hidroxidul de sodiu neutralizează acidul clorhidric iar cleiul, gelatina, manita absorb ionii de cupru, fier, cobalt, care catalizează reacția (P. Pfeiffer — 1947):

$$2NH_2Cl + NaClO + 2NaOH = N_2 + 3NaCl + 3H_2O$$

S-a studiat rolul raportului $NH_3/NaClO$, al sărurilor de amoniu, al viscozității, temperaturii, sărurilor metalice, presiunii. Astăzi se pune întrebarea dacă NH_2Cl este un intermediar în reacțiile de mai sus, întrucît cloramina și amoniacul nu reacționează în eter anhidru (E. Wiberg, M. Schmidt — 1951). O variantă a procedeului de mai sus constă în utilizarea ureei:

$$CO(NH_2)_2 + NaClO + 2NaOH = H_2N-NH_2 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

Clorul reacționează în fază gazoasă cu amoniacul formînd cloramina. Aceasta formează, cu amoniacul lichid, hidrazina (H. H. Sisler — 1951 — 1954):

$$Cl_2 + 2NH_3 = ClNH_2 + NH_4Cl$$

$$ClNH_2 + 2NH_3 = N_2H_4 + NH_4Cl$$

Se poate distila sulfatul de hidrazină cu hidroxid de potasiu dizolvat în apă, cînd la 118°C distilă hidratul $N_2H_4 \cdot H_2O$. Tratînd hidratul cu oxid de bariu și distilînd în vid se obține hidrazina anhidră. Aceasta se mai poate obține încălzind sulfatul de hidrazină, cu alcoolat de sodiu:

$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 2C_2H_5ONa = Na_2SO_4 + 2C_2H_5OH + N_2H_4$$

Se mai poate separa anhidră, distilînd compușii care se formează din reacțiile:

$$N_2H_5Cl + CH_3ONa = NaCl + N_2H_4 + CH_3OH$$

$$N_2H_4H_2O + NaNH_2 = NaOH + NH_3 + N_2H_4$$

Distilarea se face în vase de argint, deoarece hidrazina atacă sticla.

Se mai poate prepara hidrazina anhidră dizolvînd sulfatul de hidrazină în amoniac lichid la temperatură joasă, deci sub presiune redusă:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4 + N_2H_4$$

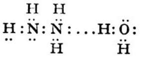
Sulfatul de amoniu este insolubil în amoniac și se separă prin decantare. Hidrazina rămîne în soluție și este obținută prin evaporarea amoniacului sub presiunea atmosferică (—33°C).

Hidrazina se mai formează prin reducerea hipoazotiților cu sulfiți acizi, prin electroliza soluției alcaline de clorură de amoniu ce conține gumă arabică, prin oxidarea amoniacului, prin descompunerea sa în arc electric sau cu anumite radiații etc. (Kellog Co. Mantell și Passine U.S.P. — 1951; W. H. Marshall — 1952).

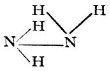
Proprietăţi fizice. Hidrazina anhidră este un lichid corosiv, higroscopic, incolor, cu un slab miros de peşte stricat. Din cauza formării hidratului fumegă la aer. Are densitatea 1,0144 la 15°C. Tensiunea superficială (63,32 dyn/cm³) la 35°C şi viscozitatea mare indică o asociere în lichid. Acelaşi lucru îl indică şi căldura de vaporizare moleculară (10,2 kcal).

Hidrazina se topeşte la 1,8°C. Punctul normal de fierbere este 113,5°C. Această valoare ridicată indică o asociere. Constanta sa dielectrică, ε 53 la 22°C este mare. Ca şi amoniacul lichid dizolvă uşor multe săruri. Avînd o constantă dielectrică mare este un mediu ionizant. Pentru acest motiv soluţiile saline sînt conductibile. În soluţii pot avea loc o serie de procese. Dizolvă uşor metalele alcaline şi sulful formînd soluţii instabile. Este complet miscibilă cu apa şi cu alcoolii inferiori. Hidrazina nu este asociată în fază gazoasă (G. Briegleb — 1952).

Hidratul de hidrazină nu fumegă la aer, are densitatea 1,047 şi fierbe la 119,4°C. Este un compus de adiţie care dizolvă azotaţi, halogenuri, oxizi şi carbonaţi. Atacă sărurile metalelor grele reducîndu-le. Se admite că apa este legată prin legătură de hidrogen



Difracţia de electroni pentru molecula gazoasă indică distanţele N — N = = 1,47 Å şi N — H = 1,04 Å, iar unghiul **H—N—H** de 108 ± 10°. Legăturile de hidrogen au o energie de 3500 cal, determinată din căldura de sublimare. Determinări de raze X în cazul difluorurii de hidrazoniu $N_2H_6F_2$, spectrul Raman, în infraroşu, momentul de dipol, căldura specifică indică faptul că grupele NH_2 nu se rotesc în jurul axei N—N :



Proprietăţi chimice. În hidrazină azotul posedă gradul de oxidare minus doi. Prin analogie cu amoniacul, hidrazina se comportă în soluţie apoasă ca o bază. Formează un număr mare de compuşi de substituţie, de coordinaţie şi de condensare. La proprietăţile amoniacului se adaugă caracterul ei puternic reducător şi rolul ei uneori oxidant în soluţie.

Hidrazina este un compus endoterm, deci se descompune cu explozie :

$$N_2 + 4H_2O + 4e = 4OH^- + N_2H_4(aq) \qquad E_0 = 1,16\ V$$

$$N_2 + 2H_2 = N_2H_4 \qquad \Delta H = -23,6\ kcal\ (gaz)$$

Amestecată cu oxigenul în stare gazoasă explodează puternic (P. Gray şi J. C. Lee — 1954) :

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = 138\ kcal$$

Se decompune termic în elemente sau se dismută formîndu-se amoniac:

$$3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3 \qquad \Delta H = 53 \text{ kcal}$$

În contact cu metalele fin divizate (Pt, Fe, Ni), descompunerea este tumultoasă, iar în contact cu aerul, mai ales la ridicarea temperaturii, se aprinde și explodează. Hidrazina arde în aer cu flacără albastră. Ozonul o oxidează la acid azothidric sau la azot cu urme de azotit de hidraziniu sau amoniu. Sub acțiunea oxidanților poate trece în acid azothidric, oxid azotos, acid azotos, acid azotic. Se aprinde în contact cu clorul formînd triclorură de azot, care se descompune. Cu iodul, în alcool, are loc reacția:

$$5NH_2-NH_2 + 2I_2 = 4N_2H_5I + N_2$$

Cu apa oxigenată și sulful au loc reacțiile:

$$3H_2N-NH_2 + 5H_2O_2 = 2HN_3 + 10H_2O\ ;$$

$$H_2N-NH_2 + 2S = N_2 + 2H_2S$$

Hidrazina reduce hipocloriții, cloriții, clorații în prezența unui catalizator (sare metalică de cupru, argint, acid osmic) degajîndu-se azot. Acțiunea reducătoare se explică prin reacția:

$$H_2N-NH_2 = N_2 + 4H^+ + 4e$$

Azotiții sînt reduși de hidrazină după reacția:

$$NO_2^- + N_2H_5^+ = H_2O + N_2O + NH_3$$

În mediu acid se produce un compus intermediar care prin rearanjare intramoleculară formează acid azothidric. Acesta poate reacționa ulterior cu acidul azotos:

$$H_2N-NH_2 + HNO_2 = H_2N-N = NOH + H_2O = HN_3 + 2H_2O$$

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$

Hidrazina reduce sărurile de fier (III), cobalt (III), ceriu (IV), cupru (II) la stări inferioare și sărurile de aur, mercur, argint și platină la metal:

$$4AgNO_3 + N_2H_4 + 4NaOH = 4Ag + 4NaNO_3 + 4H_2O + N_2$$

$$4CuO + H_2N-NH_2 = 2Cu_2O + 2H_2O + N_2$$

În mediu amoniacal, hidrazina se folosește la argintarea sticlei. Reacțiile hidrazinei sînt puternic influențate de mediul respectiv. De exemplu în mediu acid cu permanganatul de potasiu are loc reacția:

$$8MnO_4^- + 25N_2H_5^+ + 19H^+ = 20NH_4^+ + 15N_2 + 32H_2O + 8Mn^{2+}$$

Hidrazina are acțiune oxidantă asupra unor substanțe puternic reducătoare reducîndu-se la amoniac. În acest mod se comportă față de zinc

şi staniu metalic, faţă de ionii Sn^{2+} şi Ti^{3+}. Ţinînd seama de prezenţa ionilor H^+ din apă, cu sărurile staniului (II) are loc reacţia :

$$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e$$

$$2H^+ + 2e + N_2H_4 = 2NH_3$$

Hidrazina anhidră dizolvă metalele alcaline colorîndu-se în albastru. Reacţia poate deveni explozivă cînd metalul este divizat. Culoarea dispare o dată cu formarea compusului de substituţie al hidrazinei :

$$N_2H_4 + Na = NaN_2H_3 + 1/2H_2 \qquad \text{sau}$$

$$N_2H_4 + NaNH_2 = NaN_2H_3 + NH_3$$

Folosind etil-zincul sau amina de zinc $Zn(NH_2)_2$ în soluţie eterică se formează H_2N-NZn.

Se pare că hidrazina ar fi ionizabilă ca şi amoniacul, iar sărurile de hidraziniu se comportă ca acizi slabi :

$$2N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_3^- + N_2H_5^+$$

Cu diclorura de tionil formează tionil-hidrazida :

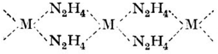
$$SOCl_2 + H_2N-NH_2 = SON-NH_2 + 2HCl$$

iar cu anhidra sulfuroasă formează acidul hidrazinsulfinic : $HO_2S-NH-NH-SO_2H$. Cu trioxidul de sulf hidrazina formează acidul hidrazinsulfonic NH_2-NHSO_3H, cu halogenurile de cianogen formează diaminoguanidina $NH = C(NH-NH_2)_2$, cu fosgenul formează carbazida $CO(NH-NH_2)_2$. Cu cetonele se formează hidrazine asimetrice sau azine simetrice :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CO + H_2N-NH_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C = N-NH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CO + H_2N-NH_2 + OC\!\!<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C = N-N = C\!\!<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + 2H_2O$$

Hidrazina se adiţionează la o serie de săruri formînd hidrazinaţi analogi amoniacaţilor. Numărul lor este limitat de acţiunea reducătoare a hidrazinei. Se cunosc în acest sens $NiSO_4 \cdot 2N_2H_4$, $CoSO_4 \cdot 3N_2H_4$, $ZnSO_4 \cdot 2N_2H_4$, $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$, $CdCl_2 \cdot 2N_2H_4 \cdot H_2O$, $NiSO_4 \cdot 3N_2H_4$ etc. Mulţi dintre aceşti compuşi de adiţie se comportă ca nişte complecşi, de exemplu : $[Pt(N_2H_4)_4]X_2$, $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]X_2$. În cazul zincului şi nichelului formează polimeri în care metalul este tetracoordinat (A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi — 1963) :



Prin barbotarea hidrogenului într-o soluţie de azotaţi ai metalelor Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Hg în mediu alcoolic s-au putut prepara o serie de complecşi. Sarea de nichel $[Ni(N_2H_4)_2 \cdot (NO_3)_2]$ este explozivă şi preferabilă fulminatului de mercur şi azoturii de plumb.

Hidrazina acceptă protoni sau radicali organici pozitivi transformîndu-se în săruri de hidraziniu. Molecula de hidrazină are două perechi de electroni neparticipante şi fiecare constituie un centru bazic al moleculei. Hidrazina reacţionează deci cu acizii producînd două serii de săruri care conţin ionii $N_2H_5^+$ şi $N_2H_6^{2+}$. Cu un monoacid se formează săruri H_2N-NH_3X stabile şi XH_3N-NH_3X instabile. Electrometric s-au putut pune în evidenţă echilibrele (G. Gilbert — 1924) de mai jos cu predominarea primului în care este implicat ionul hidraziniu:

$$N_2H_4 + H^+ \rightleftarrows (N_2H_5)^+$$

$$N_2H_4 + 2H^+ \rightleftarrows (N_2H_6)^{2+}$$

Cu amoniac primul echilibru se deplasează spre stînga, captîndu-se ioni de hidrogen:

$$(N_2H_5)^+ + NH_3 \rightleftarrows (NH_4)^+ + N_2H_4$$

În ipoteza unor hidracizi în reacţie cu apa ca N_2H_5OH şi $N_2H_6(OH)_2$ G. Schwarzenbach (1936) a determinat constantele de echilibru:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows (N_2H_5)OH \rightleftarrows (N_2H_5)^+ + (HO)^- \qquad K_1 = 8{,}5 . 190^{-7} \text{ şi } K_2 = 8{,}9 . 10^{-16}$$

Hidrazina este o bază mai slabă decît amoniacul chiar în ceea ce priveşte acceptarea primul proton. Sărurile de hidraziniu sînt uşor hidrolizabile şi posedă o reacţie acidă.

Din acid fluorhidric şi hidrazină, în mediu alcoolic, s-a obţinut difluorura de hidraziniu $N_2H_3F_2$. Monoclorura de hidraziniu N_2H_5Cl rezultă prin disocierea la 140—160°C a diclorurii de hidraziniu care se obţine din clor şi monohidratul hidrazinei sau prin dublu schimb din sulfatul de hidraziniu şi clorura de bariu:

$$3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 2Cl_2 = 3H_2O + N_2 + 2(N_2H_6)Cl_2$$

Monoclorura de hidraziniu N_2H_5Cl se topeşte la 89°C, este uşor solubilă în apă şi formează numeroase cloruri duble bine cristalizate: $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$, $HgCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$, $(PtCl_5)(N_2H_5)_2$. Diclorura de hidraziniu constă din cristale octaedrice regulate de densitate 1,42. Soluţiile sînt puternic acide, ceea ce arată, ca şi determinările crioscopice şi conductometrice, că disocierea în monoclorură de hidraziniu şi acid clorhidric este totală în apă. Termic se descompune la sec conform reacţiei:

$$2N_2H_6Cl_2 \xrightleftharpoons{140°C} 2NH_4Cl + 2HCl + N_2 + H_2$$

Soluţiile lor sînt acide. Se mai cunosc N_2H_5Br, N_2H_5I, $2N_2H_5I$. N_2H_4 şi $N_2H_6I_2$. Sulfatul acid de hidraziniu $(N_2H_5)HSO_4$ constă din cristale rom-

boedrice cu densitatea 1,378. Carbonatul de bariu reacționează cu sulfatul acid de hidraziniu transformîndu-l în sulfat neutru de hidraziniu:

$$2(N_2H_5)HSO_4 + BaCO_3 = (N_2H_5)_2SO_4 + BaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Sulfatul neutru de hidraziniu formează un hidrat $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot H_2O$ și multe săruri duble $LiSO_4 \cdot (N_2H_5)_2SO_4$, $MgSO_4 \cdot (N_2H_5)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ etc.

Azotatul de hidraziniu $(N_2H_5)NO_3$ se prepară neutralizînd hidrazina cu acid azotic sau prin dublu schimb din azotatul de bariu și sulfat de hidraziniu. Se topește la 69°C, se descompune pe la 200°C și explodează la peste 300°C:

$$4N_2H_5NO_3 = 5N_2 + 2NO + 10H_2O$$

Se cunosc și alte săruri de hidraziniu: azoturi, fosfați, carbonați, cianați etc.

P r o p r i e t ă ț i f i z i o l o g i c e. Hidrazina și hidratul său sînt lichide corosive. Au acțiune toxică asupra plantelor, ciupercilor și infuzorilor. În anumite doze, injecții subcutanate provoacă moartea. Sărurile sînt periculoase. Atacă sistemul nervos central, inima, intestinele, ficatul, rinichii. Ca antidot se administrează piruvat de sodiu.

R e c u n o a ș t e r e ș i d e t e r m i n a r e. Sărurile de hidraziniu precipită, cu adelhida benzoică în mediu tamponat cu acetat de sodiu, benzilazina $C_6H_5CH = N-N = CHC_6H_5$, un precipitat floconos galben. Cu dimetilaminobenzaldehida formează o azină roșie-oranj solubilă în acizi minerali. Metoda se pretează la o determinare clorometrică (M. P e s e z și A. P e t i t — 1947). În mediu alcalin este oxidată de azotitul de etil la acid azothidric, care dă o colorație roșie cu sărurile de fier (III), colorație distrusă de acidul clorhidric.

Hidrazina se poate determina prin titrare în mediu acid cu permanganat (metoda este periculoasă). Se poate măsura azotul degajat la reducerea sărurilor de cupru (II) în soluție amoniacală sau se poate titra iodul eliberat de hidrazină din iodați etc. Hidrazina poate fi redusă cu sulfat de fier (II) la amoniac, care se dozează (T. S u z u k i și K. Y a m a g u c h i — 1951).

Î n t r e b u i n ț ă r i. În timpul războiului, hidrazina a fost utilizată drept combustibil în organele propulsoare ale unor arme. Utilizarea sa drept combustibil în rachete suscită un mare interes. Asociată cu un oxidant ca apa oxigenată dioxidul de azot constituie un propergol. Se utilizează pentru obținerea de polimeri, pentru prepararea hidrazidei izonicotinice, medicament antituberculos. Hidrazinoftalazina reduce tensiunea arterială. Este utilizată în fabricarea unor plastice spongioase (B. A. H u n t e r și D. L. S c h ö n e — 1952).

Nitrozamina $ON-NH_2$. R. S c h w a r t z și H. G i e s e (1934—1935) au descoperit nitrozamina în reacția dintre anhidrida azotoasă și amoniac, dizolvate în aer lichid:

$$N_2O_3 + 2NH_3 = ON-NH_2 + NH_4NO_2$$

Anhidrida azotoasă poate fi înlocuită cu sulfat acid, perclorat sau clorură de nitrozil. Nitrozamina se mai obţine în reacţia :

$$4NO + 2KNH_2 = 2ON-NH_2 + (NOK)_2$$

Nu este stabilă decît în soluţiile de amoniac lichid. La concentrare se descompune după reacţia :

$$2ON-NH_2 = N_2 + NH_4NO_2$$

Nitramina (sau nitramida). O_2N-NH_2. Nitramina se prepară saponificînd în mediu alcoolic nitrouretanul la 0°C şi descompunînd sarea de potasiu cu acid sulfuric şi gheaţă adăugate în porţiuni (Inorganic Syntheses — 1939). Au loc reacţiile :

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-NO_2\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. \longrightarrow CO\left\langle\begin{matrix}NH-NO_2\\ OK\end{matrix}\right. \longrightarrow CO\left\langle\begin{matrix}NH-NO_2\\ OH\end{matrix}\right. \longrightarrow CO_2 + H_2N-NC_2$$

Nitramina este izomerul acidului hipoazotos. Constă din cristale strălucitoare incolore. Se topeşte la 72°C, este uşor solubilă în apă, alcool, eter şi insolubilă în eter de petrol. Soluţia este slab acidă cu o constantă de disociere probabilă $K = 2{,}55 \cdot 10^{-7}$ la 15°C. Este deci un monoacid slab. Este un compus instabil chiar în soluţie :

$$H_2N-NO_2 = N_2O + H_2O$$

Nu este explozivă. J. Thiele (1890, 1897) a considerat-o un pseudoacid, adică o imidă a acidului azotic $HN = N\left\langle\begin{matrix}\nearrow OH\\ O\end{matrix}\right.$, iar A. Hantsch (1896—1897) a considerat-o izomerul *cis* al acidului hipoazotos :

$$\underset{\text{nitramina}}{\begin{matrix}HO-N\\ \quad\;\,\|\\ HO-N\end{matrix}} \quad \text{şi} \quad \underset{\text{acidul hipoazotos}}{\begin{matrix}HO-N\qquad\\ \|\qquad\\ N-OH\end{matrix}}$$

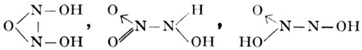
Nitrohidroxilamina $O_2N-NHOH$. Se cunosc săruri de tipul $M_2N_2O_3$ (unde M = Na, K, Pb, Ce, Cd, Hg, Ag, alcalino-pămîntoase). Sarea de sodiu se obţine din etilat de sodiu cu clorură de hidroxilaminiu în soluţie alcoolică, la care se adaugă azotatul de etil după separarea clorurii de sodiu. La răcire precipită sarea de sodiu. În acest proces, nitrohidroxilamina se formează conform reacţiei :

$$NO_3R + NH_2OH = NO_2NHOH + ROH$$

Acidul cît şi sărurile se descompun imediat cu degajare de oxid de azot şi oxid de diazot.

Sărurile metalelor alcalino-pămîntoase, de plumb, cadmiu, argint, mercur se precipită din soluţia sărurilor metalelor alcaline. Soluţiile acidului şi

ale sărurilor sînt puternic reducătoare. S-au propus multe tipuri de formule pentru nitrohidroxilamină :



Acidul nitrozohidroxilamin-sulfonic ON N(OH)SO_3H. Se cunoaște sub formă de săruri puțin stabile. Se obține trecînd oxidul de azot prin soluții alcaline de sulfiți. Se cunosc sărurile metalelor alcaline și de amoniu precum și o serie de săruri duble. Sarea de potasiu este mai stabilă.

Pe baza reacției :

$$Na_2N_2O_2SO_3 + 3NH_3 = H_2N-SO_3-NH_4 + N_2O + NaOH + NaNH_2$$

G o e h r i n g și O t t o (1955) îi atribuie formula : $\mathbf{H-O-N=\underset{\displaystyle SO_3}{\underset{|}{N}}-O-H}$.

S-a efectuat și un studiu de raze X (E. G. C o x , G . A . J e f f r e y și H. P. S t a d l e r 1949).

Acidul azothidric. Cele trei combinații studiate amoniacul, hidrazina și hidroxilamina au în soluție un caracter bazic. Un alt compus, mai bogat în azot HN_3 are dimpotrivă un caracter acid. Soluția sa se numește acid azothidric, iar produsul anhidru se numește azotură de hidrogen.

G r i e s s (1865) a preparat derivatul fenilat al acidului azothidric $N_3C_6H_5$. Acidul a fost obținut de T h . C u r t i u s în anul 1890. A. S a b a n e j e f f (1899) și S . T a n a t a r (1902) au dat metode pentru prepararea sa.

Preparare. Acidul azothidric se poate prepara tratînd hidrazina cu acid azotos, triclorură de azot sau clorură de nitrozil :

$$H_2N-NH_2 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$$

$$H_2N-NH_2 + NCl_3 = 3HCl + HN_3$$

$$H_2N-NH_2 + NOCl = HCl + H_2O + HN_3$$

În industrie se aplică procedeul Raschig care se pretează la un proces continuu și utilizează hidrazina preparată din amoniac și hipoclorit de sodiu în prezența gelatinei. La aceasta se adaugă o soluție concentrată de hidroxid de sodiu în alcool. În prezența azotitului de etil are loc reacția :

$$N_2H_4 + C_2H_5NO_2 + NaOH = NaN_3 + 2H_2O + C_2H_5OH$$

A . A n g e l i (1918) a preparat sarea de argint prin acțiunea azotitului de argint asupra sulfatului acid de hidraziniu :

$$(N_2H_5)HSO_4 + AgNO_2 = AgN_3 + 2H_2O + H_2SO_4$$

Încălzind la 80°C soluţii sulfurice diluate echimoleculare de hidrazină şi hidroxilamină cu un permanganat, cromat, brom, dioxid de plumb, apă oxigenată, S. Tanatar (1902) a obţinut acid azothidric:

$$H_2N-NH_2 + NH_2OH + O_2 = HN_3 + 3H_2O$$

Sulfatul de hidraziniu a fost oxidat la acid azothidric cu apă oxigenată, vanadat de amoniu, clorat de potasiu, perclorat de potasiu şi peroxidisulfat de potasiu, toate în soluţie sulfurică (A. W. Browne şi F. F. Shetterley — 1909). Procedeul cel mai simplu pentru prepararea acidului azothidric constă în realizarea reacţiei dintre oxidul de diazot şi amidura de sodiu topită (randament 90%):

$$N_2O + NaNH_2 \xrightarrow{190°C} H_2O + NaN_3$$

$$NaN_3 + H_2O = HN_3 + NaOH$$

Se poate adăuga încetul cu încetul azotat de sodiu în amidură de sodiu la 175°C (randament 65,7%) cînd se obţine azida de sodiu:

$$3NaNH_2 + NaNO_3 = 3NaOH + NaN_3 + NH_3$$

Acidul liber se obţine din soluţiile acidului sau din azidele respective acidulate cu acid sulfuric prin distilare şi uscare pe diclorură de calciu. Acidul anhidru se poate obţine tratînd sarea de potasiu cu acid sulfuric 65%, încălzind pe baie de apă şi îndepărtînd vaporii de acid azothidric cu un curent de aer lipsit de dioxid de carbon. Vaporii se deshidratează pe diclorură de calciu şi se condensează într-un condensator cu aer lichid.

Proprietăţi fizice. Acidul azothidric prezintă pericol de explozie din motive imprevizibile. Contactul cu pulberile este periculos:

$$2HN_3 = 3N_2 + H_2 \qquad \Delta H = 2.62 \text{ kcal}$$

Acidul azothidric lichid şi anhidru este incolor, se solidifică la —80°C şi fierbe la 37°C sub presiune de 760 mmHg. Are un miros neplăcut şi este solubil în apă în orice proporţie. Soluţiile apoase se pot conserva timp nelimitat. Catalizatorii (negru de platină) îl descompun. Densitatea sa nu indică o asociere.

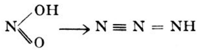
Acidul azothidric dizolvă multe săruri, mai ales azoturi, formînd soluţii conductibile, ceea ce indică o constantă dielectrică mare. O hîrtie de turnesol care a virat în roşu în contact cu acidul, devine din nou albastră în cîteva minute, datorită formării amoniacului:

$$3HN_3 + H_2O = NH_4OH + 4N_2 \qquad \Delta H = 198 \text{ kcal}$$

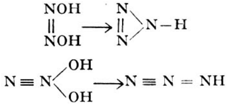
E. C. Franklin (1935) l-a considerat un derivat al acidului azotic prin nitrilare şi imidare:

$$O=N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} \longrightarrow HN=N\equiv N$$

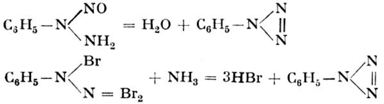
Apoi a fost considerat ca o hidrazidă a acidului azotos:



sau ca o imidă a acidului hipoazotos care a fost formulată liniar sau ciclic, după formele oxidului de diazot N_2O, privit ca anhidrida acidului respectiv:



În sprijinul formulei cliclice s-a admis reacția oxidului de diazot asupra hidrazinei sau următoarele reacții:



Astăzi majoritatea acestor considerații sînt perimate. Pentru o structură liniară pledează caracterul său oxidant analog acidului azotic, spectrele de vibrație, difracția de raze X sau de electroni, spectrul Raman și calculele teoretice. Se consideră că acidul sau combinațiile sale organice au o structură liniară asimetrică și neionică:



În privința anionului N_3^- se admite fie o structură simetrică $N \overset{1,14Å}{—} N \overset{1,14Å}{—} N$, fie mai rar una asimetrică (M. Bassiére — 1937).

Din spectrul în infraroșu, C. R. Bailey și S. C. Carson (1940) și din spectrul de vibrație, Sheinker și I. K. Syrkin (1940) au dedus o structură liniară a ionului N_3^-.

Teoria orbitalilor moleculari găsește o structură disimetrică cu distanțe de la 1,24 și 1,12 Å (K. Singh — 1954). În ipoteza unei structuri simetrice, repartiția electronilor în ion ar fi:

$$(N = N \longrightarrow N)^- \longleftrightarrow (N = N \longleftarrow N)^- \quad \text{sau} \quad (:\overset{=}{\ddot{N}}::\overset{+}{N}::\overset{=}{\ddot{N}}:)^-$$

În ipoteza unei structuri asimetrice se pot scrie formulele:

$$(:N:::N:\underset{..}{\ddot{N}}:)^- \quad \text{sau} \quad (N \equiv \overset{+}{N} \longrightarrow \overset{-}{N})^- \longleftrightarrow (\overset{-}{N} \longleftarrow \overset{+}{N} \equiv N)^-$$

A. Bonnemay şi R. Daudel (1950) admit că structura simetrică găsită în azidele de sodiu şi potasiu $N \overset{1,15 Å}{—} N \overset{1,15 Å}{—} N$ este în acord cu rezonanţa între trei structuri :

$$(\overset{-}{:}\ddot{N} = \overset{+}{N} = \ddot{N}:)^- \; ; \; (:\ddot{N} - \underset{\cdot\cdot}{N} \equiv N:)^- \; ; \; (:N \equiv \overset{+}{N} - \underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}:^-)^-$$

În azidele organice se pune în evidenţă o structură asimetrică.

Proprietăţi chimice. În soluţia apoasă este un acid slab, comparabil cu acidul acetic :

$$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^- \qquad pK = 4,7$$

El deplasează deci acizii carbonic, boric, cianhidric şi este deplasat uşor de acizii tari.

Fiind un compus endoterm, acidul azothidric este un exploziv. O picătură care explodează, prin şoc sau încălzire, pulverizează vasul. Explodează şi în starea gazoasă la ridicarea temperaturii. Acidul azothidric se descompune fotochimic cu lumină de lungime de undă $\lambda = 2200$ Å. Descompunerea termică neexplozivă începe la 250°C şi este o reacţie eterogenă iniţiată pe perete, care în ansamblu este de ordinul întîi. Au loc probabil transformările :

$$N_3H = NH + N_2 \qquad NH + N_3H = 2N_2 + H_2$$

$$NH + N_3H = N_2H_2 + N_2 \qquad N_2H_2 + N_3H = NH_3 + 2N_2$$

Prima reacţie are loc pe perete, iniţiază lanţul şi este cea mai lentă, deci determină ordinul.

Acidul azothidric poate avea acţiune oxidantă, cînd captează hidrogen şi se transformă în hidrazină, sau poate avea acţiune reducătore cînd cedează hidrogen şi trece în azot. În soluţie benzenică, în autoclavă, se disproporţionează :

$$4HN_3 = NH_4N_3 + 4N_2$$

Cu o soluţie de acid clorhidric are loc reacţia :

$$HCl + 3HN_3 = NH_4Cl + 4N_2$$

Cu acidul sulfuric 100 % se obţine sulfat acid de hidraziniu $(N_2H_6)(HSO_4)_2$ şi cu acid sulfuric concentrat sulfatul normal $(N_2H_6)SO_4$. Acidul azothidric reacţionează cu acidul azotos conform reacţiei :

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + H_2O + N_2O$$

În contact cu negrul de platină, la temperatura ordinară, la fierbere sau cu un acid diluat neoxidabil se disproporţionează conform reacţiei :

$$3HN_3 = NH_3 + 4N_2$$

Acidul azothidric acţionează oxidant asupra hidracizilor şi hidrogenului sulfurat :

$$HN_3 + 3HX = NH_4X + N_2 + X_2$$

$$HN_3 + H_2S = N_2 + S + NH_3$$

Acidul azothidric dizolvă fierul, zincul, cadmiul, cuprul divizat, aluminiul formînd azide şi chiar aurul şi argintul. Hidrogenul format reduce acidul după cum urmează :

$$nH^+ + M = M^{n+} + nH \qquad 2H = H_2$$

$$HN_3 + H_2 = N_2 + NH_3 \qquad HN_3 + 3H_2 = NH_3 + H_2N-NH_2$$

Sînt oxidaţi de asemenea sulfiţii, ditioniţii, sărurile de crom (II), de titan (III), de staniu (II), oxidul de cupru (I), hidroxidul de fier (II), sărurile de fier (II), amalgamul de sodiu şi de zinc. Ar fi fost normal să se obţină la reducere molecula N_3-N_3. Toate încercările au eşuat. În procesele de reducere se degajă azot şi apă. Este oxidat în mod cantitativ de dioxidul de mangan în mediu alcalin, de permanganatul de potasiu în mediu acid, de azotatul şi sulfatul de ceriu (IV) în mediu amoniacal.

Iodul este redus de azide în prezenţa sulfurilor, ditioniţilor, tiosulfaţilor şi politionaţilor care catalizează reacţia :

$$2N_3^- + I_2 = 2I^- + 3N_3$$

Sărurile ceriului (IV) sînt reduse, acidul azothidric oxidîndu-se la azot :

$$2Ce(SO_4)_2 + 2N_3H = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 3N_2$$

Cu acidul hipocloros se formează clorazida :

$$HN_3 + HOCl = H_2O + ClN_3$$

Acidul azothidric poate fi privit ca un acid amononitric. În acest sens acţionează oxidant ca şi acesta. De pildă, în reacţiile următoare se produc compuşi de oxidare identici, fie că reacţia se execută cu acid azothidric, fie cu acid azotic :

$$Mg + 3HN_3 = Mg(N_3)_2 + N_2 + NH_3$$

$$Pt + 2HN_3 + 4HCl = PtCl_4 + 2N_2 + 3NH_3$$

Acidul azothidric formează săruri în care grupa N_3^- are rolul unui halogen.

Azidele metalelor alcalino-pămîntoase fiind solubile se obţin neutralizînd acidul.

Un număr de azide sînt foarte hidrolizabile, de aceea s-au obţinut în mediu anhidru ca şi azidele nemetalelor. Cele neutre sau bazice greu solubile se obţin prin dublul schimb între azida de sodiu şi un sulfat sau azotat solubil. Cele solubile se obţin din azida de bariu şi sulfatul metalului, evaporînd lichidul filtrat. Se pot utiliza şi alte reacţii :

$$Zn(NH_2)_2 + 2N_2O = 2H_2O + Zn(N_3)_2$$

$$(N_2H_5)HSO_4 + AgNO_2 = AgN_3 + 2H_2O + H_2SO_4$$

Se mai prepară prin acţiunea acidului asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor, dintr-un perclorat solubil şi azidă de potasiu.

Azida de sodiu cristalizează concentrînd soluţia sa. Uscată poate fi păstrată timp nelimitat ca şi celelalte azide ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Sărurile de litiu, rubidiu, calciu sînt delicvescente, de amoniu şi mercur monovalent sînt sublimabile, de argint, plumb, taliu şi mercur monovalent sînt insolubile în apă. Unele dintre ele formează hidraţi $LiN_3 \cdot H_2O$, $Ba(N_3)_2 \cdot H_2O$ etc.

Azidele sînt explozive. Azidele metalelor alcaline se descompun la încălzire în vid formînd azot şi metalul care distilă (pericol de explozie) :

$$NaN_3 = Na + 3/2\ N_2$$

Azidele metalelor alcalino-pămîntoase se descompun cu incadescenţă dînd un amestec de metal şi azotură :

$$Ba(N_3)_2 = 3N_2 + Ba \qquad 3Ba + N_2 = Ba_3N_2$$

Azidele metalelor grele explodează prin şoc. Azida de plumb insolubilă se utilizează pentru amorsarea reacţiei. Se prepară prin dublă descompunere :

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = 2NaNO_3 + Pb(N_3)_2$$

Azidele de argint, cupru (I), cadmiu şi mercur se comportă asemănător azidei de plumb. Este interesant de remarcat că formula simplă a azidei de amoniu NH_4N_3 este NH. Aceasta este foarte instabilă.

Ionul azidă se aseamănă cu ionii halogenilor. Similară este insolubilitatea azidelor de argint, plumb şi mercur (I). Radicalul azidă are proprietăţi intermediare între clor şi brom. S-a încercat descărcarea grupei N_3^- ca $(N_3)_2$ fără rezultat. Se pare însă că produsul primar anodic este acesta.

Zincul, staniul, pămînturile rare, metalele trivalente ale familiei fierului formează săruri bazice $N_3M(II)OH$ sau $N_3M(III)(OH)_2$. Se cunosc chiar o serie de complecşi în care ionul azidă funcţionează ca ligand : $K_2\ [Pt(N_3)_6]$, $Na_3\ [Cr(N_3)_6]$, $Na_2\ [Sn(N_3)_6]$ $[Co(NH_3)_6]\ (N_3)_3$, $[Co\ en_2(N_3)_2]N_3$, $Li\ [B(N_3)_4]$ etc. (en fiind etilendiamină). (E. Wiberg şi H. Michaud — 1955). Sarea de fier $Fe(N_3)_3$ e roşie închis. Fiind slab conductibilă este fără îndoială un autocomplex $Fe[Fe(N_3)_6]$.

Azidele se utilizează la prepararea azotului pur, a metalelor de mare puritate. Prin descompunerea azidelor metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase în atmosferă de hidrogen se obţin hidruri (Na, Ba).

Dintre azidele nemetalice, solubile în dizolvanţi organici, instabile şi hidrolizabile, analog clorurilor, se citează : azida cianurică $C_3N_3(N_3)_3$, azida de siliciu $Si(N_3)_4$, de bor $B(N_3)_3$. Ultima rezultă din reacţia diboranului cu acid azothidric la $-180°C$ în eter. După evaporarea eterului se separă azida cristalină. În eter congelat amestecat cu eter-dioxan,

$Al(CH_3)_3$, $Mg(CH_3)_2$, $Be(CH_3)_2$, $Ga(CH_3)_3$, GaH_3 reacţionează cu acidul azothidric şi rezultă : $CH_3Al(N_3)_2$, $Mg(N_3)_2$, $Be(N_3)_2$, $Ga(N_3)_3$.

Azidele nemetalelor, în special ale halogenilor sînt hidrolizabile şi explozive. Halogenul are un caracter electropozitiv cum rezultă din reacţia :

$$N_3X + H_2O \underset{\text{acizi}}{\overset{\text{alcalii}}{\rightleftarrows}} HN_3 + XOH$$

Fluorazida N_3F a fost obţinută de J. F. Haller (1942) din fluor şi acid azothidric :

$$4HN_3 + 2F_2 = NH_4F + N_2 + 3N_3F$$

Este un gaz galben-verzui care se lichefiază la $-82°C$ şi se solidifică la $-154°C$. La încălzire explodează şi se descompune :

$$2N_3F \longrightarrow 2NF + 2N_2 \longrightarrow N_2F_2$$

Clorazida N_3Cl obţinută tratînd cu acid boric sau acetic amestecul de azidă şi hipoclorit este un gaz galben, solubil în apă exploziv la încălzire :

$$ClO^- + 2CH_3COOH + N_3^- = N_3Cl + H_2O + 2CH_3COO^-$$

Bromazida N_3Br (D. A. Spencer — 1925) preparată prin acţiunea bromului diluat cu azot sau dizolvat în eter asupra azidei de sodiu sau argint, este un lichid roşu-oranj, care se solidică la $-45°C$. Hidrolizează cu apa şi explodează atît în stare pură cît şi în soluţie.

Iodazida N_3I, preparată analog bromurii, constă din cristale incolore, hidrolizabile şi explozive. Amoniacatul său $N_3I \cdot 2NH_3$ este şi el un exploziv (R. Audubert şi R. Ralea — 1939). Se cunoaşte diciandiazida $(CNN_3)_2$, diazida de sulfuril $SO_2(N_3)_2$, diazida de carbonil $CO(N_3)_2$, acidul azidosulfonic N_3-SO_3H etc. S-a preparat acidul triazosulfonic şi săruri ale sale. Cristalele N_3SO_3K explodează şi hidrolizează :

$$H_2N-NH_2 + SO_3 = H_2N-NHSO_3H$$

$$H_2N-NHSO_3H + KNO_2 = 2H_2O + N_3SO_3K$$

$$N_3SO_3K + H_2O = HN_3 + KHSO_4$$

Tratînd o azidă alcalină în soluţie apoasă cu disulfură de carbon caldă se obţin săruri ale acidului triazoditiocarbonic :

$$N_3M + CS_2 = N_3-CS-S-M$$

Acidul se obţine tratînd lichidul concentrat în vid cu cantitatea echivalentă de acid clorhidric şi extrăgînd cu un dizolvant organic care apoi se evaporă. Acidul care constă din cristale monoclinice incolore explodează uşor :

$$N_3CS-SH = N_2 + S + N \equiv C-S-H$$

Proprietăți fiziologice. În afară de caracterul său exploziv, acidul azothidric în stare de vapori are un miros neplăcut, care are asupra mucoaselor o acțiune iritantă ca și acidul fluorhidric. Produce nebunie, dureri de cap și inflamarea mucoaselor. Este o otravă a protoplasmei. În aer, în concentrație de 0,3—3,9 p.p.m. produce dureri de cap, scăderea presiunii sanguine. Doza de injecție mortală este 20 mg/kg animal. Atît acidul cît și sărurile sale paralizează sistemul vaso-motor, inima, plămînii și produce hemoragii interne. Acidul și în măsură mai mică sărurile, produc arsuri.

Recunoaștere și determinare. Ionul N_3^- provoacă, prin hidroliză, o culoare roșie cu sărurile de fier (III). La cald precipită oxidul hidratat (sensibilitate 10^{-5} g/l). Culoarea dispare la acidulare, spre deosebire de culoarea sulfocianurilor. Se poate doza precipitîndu-l ca sare de argint. Aceasta se poate transforma în clorură care apoi se cîntărește. Se poate utiliza reacția cu iodul catalizată de sulfuri, tiosulfați, politionați, sulfură de carbon (E. Metz — 1928):

$$2MN_3 + I_2 = 3N_2 + 2MI$$

Prin acțiunea unei sări de ceriu (IV) asupra unei azide se degajă azot care se poate capta și măsura.

Întrebuințări. Se utilizează unele săruri pentru caracterul lor exploziv, sau pentru prepararea azotului pur, a unor metale pure și a unor hidruri.

COMBINAȚII OXIGENATE ALE AZOTULUI

Azotul formează cinci oxizi : N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 sau N_2O_4, N_2O_5. La aceștia se mai adaugă speciile N_3O_4 și NO_3 care sînt mai puțin studiate. Ei au un caracter neutru sau acid mai mult sau mai puțin accentuat și corespund unor acizi, însă nu formează toți cu apa acizi. Acizii sînt adesea instabili. Sărurile acestor acizi sînt mai ușor de izolat. O privire de ansamblu asupra oxizilor și acizilor este prezentată în tabelul 90. Numiri ca dioxid de azot pentru NO, peroxid de azot pentru N_2O, sînt total incorecte. Pentaoxidul de diazot N_2O_5 este anhidrida acidului azotic, N_2O_3 anhidrida acidului azotos, iar NO_2 este o anhidridă mixtă a acidului azotic și azotos. Trioxidul də azot NO_3 ar fi o anhidridă peroxoazotică, iar oxidul N_2O poate fi privit numai formal ca anhidrida acidului hipoazotos. Majoritatea oxizilor pot fi priviți ca produși de condensare a unor acizi cu eliminare de apă :

$$2NOOH = NO-O-NO + H_2O \qquad \text{sau } N_2O_3$$

$$2NO_2OH = NO_2-O-NO_2 + H_2O \qquad \text{sau } N_2O_5$$

$$NOOH + NO_2OH = NO-O-NO_2 + H_2O \qquad \text{sau } N_2O_4$$

Oxizii inferiori ca NO, N_2O_3, NO_2 sau N_2O_4 se obțin simultan la reducerea acidului azotic. Se poate trece de la oxizii inferiori la oxizii superiori

Tabelul 90. **Oxizii și acizii azotului**

Gradul de oxidare	Oxizii	Acidul	Sărurile
+1	N_2O hemioxid de azot (oxid azotos, nitros, protoxid de azot, oxid de diazot)	$H_2N_2O_2$ acid dioxodinitric (I), acid hipoazotos	$Na_2N_2O_2$, $NaHN_2O_2$ hipoazotiți
		HNO acid monooxoazotic (I), acid nitroxilic	NaNO (nitroxilați)
+2	NO monooxid de azot (oxid nitric, azotic)	?	Na_2NO_2 nitroxilați sau hidronitriți $Na_2N_2O_3$ hiponitrați
+3	N_2O_3 sesquioxid de azot, anhidridă azotoasă sau nitroasă, trioxid de diazot	HNO_2 acid dioxonitric (III) acid azotos sau nitros	$NaNO_2$ nitriți (meta) Na_3NO_3 ortonitriți NOX derivați de nitrozil
+4	$NO_2 \rightarrow N_2O_4 \rightleftarrows$ dioxid de azot		
+5	N_2O_5 hemipentaoxid de azot (anhidridă azotică, nitrică, pentaoxid de diazot)	HNO_3 acid trioxonitric (V) acid nitric, azotic HNO_2O acid peroxonitros	$NaNO_3$ azotați (meta) Na_3NO_4 ortoazotați NO_2X derivați de nitril NO_3X derivați oxinitrilic $NaNO_2O$ peroxonitriți
+6	(NO_3) și (N_2O_6) trioxid de azot)	(HNO_4) acid peroxonitric	$NaNO_4$ peroxonitrați
+7			

prin acțiunea ozonului. Reducerea acidului azotic se poate face cu anhidridă arsenoasă sticloasă. Toți oxizii azotului sînt endotermi.

Este posibil ca la temperaturi înalte să se realizeze sinteza celui mai endoterm oxid (NO) și apoi prin oxidarea acestuia la dioxid de azot să se poată obține acid azotic. Invers, prin reducerea acestuia se pot obține toți ceilalți compuși ai azotului. Se poate trece de la un grad de oxidare la altul, cu excepția oxidului de diazot, care o dată format nu se mai oxidează direct.

Oxidul de azot NO și dioxidul de azot NO_2 posedă un număr impar de electroni de legătură. Ei sînt veritabili radicali liberi paramagnetici care pot pierde electronii lor impari pentru a se transforma în ioni NO^+ și

NO_2^+ de la care se cunosc numeroase săruri. Dimerul N_2O_4 lichid este un dizolvant ionizat și ionizant care se poate scrie (NO_2^+) (NO_3^-).

Dintre acizii oxigenați ai azotului au fost izolați în stare pură numai acidul hipoazotos $H_2N_2O_2$ care este instabil și acidul azotic HNO_3. Sub formă de săruri se cunosc acidul azotos și nitroxilic H_2NO_2. Se cunoaște acidul peroxoazotic și probabil există și acidul peroxoazotos, ambii foarte instabili.

Oxidul de diazot (protoxidul de azot) N_2O. A fost preparat de J. Priestley (1774) reducînd oxidul de azot NO cu fier sau sulfuri ale metalelor alcaline. Deiman și colaboratorii săi (1806) l-au obținut prin descompunerea azotatului de amoniu. H. Davy (1800) l-a preparat după metoda descoperită de C. L. Berthollet (1785), i-a stabilit compoziția și i-a studiat acțiunea fiziologică. Tîrziu s-a descoperit că există urme în atmosferă (J. H. Shaw, G. B. B. M. Sutherland și T. W. Wormell-1949). El s-ar forma în atmosferă pe baza următoarelor reacții, în care M este o moleculă ce participă la un șoc triplu (Bates-1954) :

$$O_2 + h\nu = 2O \qquad O + N_2 + M = N_2O + M \qquad O_3 + N_2 = N_2O + O_2$$

Preparare. Metodele de preparare pot fi grupate în două clase : reducerea sau oxidarea compușilor ce conțin azot în trepte superioare, respectiv inferioare și eliminarea apei din unul din cei cîțiva compuși de tipul $N_2O.nH_2O$.

Prin descompunerea lentă a azotatului de amoniu la 260—280°C în prezența silicei, sticlei, pietrei ponce (care regularizează și catalizează reacția) pe lîngă puțin azot și acid azotic se obține oxid de diazot :

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

J. T. Kummer (1947), A. A. Bothner-By și L. Friedmann (1952) au studiat mecanismul de piroliză a azotatului de amoniu cu izotopi radioactivi. Pentru a obține un gaz pur se trece amestecul gazos prin soluția unei sări de fier (II) care reține oxidul de azot NO. Ionii de clor catalizează descompunerea azotatului de amoniu la azot (C. J. Colvin, P. W. Fearmow, A. G. Keenan (1965). Se poate utiliza un cuplu de săruri care prin conversie să formeze azotat de amoniu :

$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4$$

P. Baumgarten (1938) îl obține din acidul sulfamic pe care, după degazare, îl tratează cu acid azotic 73% :

$$NH_2SO_3H + HNO_3 = H_2SO_4 + H_2O + N_2O$$

Alte metode de formare se referă la reducerea oxizilor, azotaților, acidului azotos, acidului azotic sau a azotaților. De exemplu, acidul azotos sau azotiții sînt reduși de dioxidul de sulf, amalgamul de sodiu, clorura de

staniu (II) şi cuprul metalic. Acidul azotic şi azotaţii sînt reduşi de acid formic, dioxid de sulf, clorură de staniu (II) zinc, staniu, fier, cupru;

$$2KNO_3 + 6HCO_2H = 4CO_2 + N_2O + 5H_2O + 2HCO_2K$$

$$2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 4SnCl_4 + 5H_2O + N_2O$$

Produşii de reducere ai acidului azotic variază cu concentraţia acidului şi temperatura. Faza gazoasă este constituită de N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 şi chiar azot. Reducînd acidul azotic diluat (15 la 16°Bé) răcit la 0°C cu zinc în granule se obţine oxid de diazot.

Oxidul de diazot poate fi obţinut şi prin descompunerea acidului hipoazotos. Prin încălzirea soluţiei de azotit de hidroxilaminiu sau a unui lichid format dintr-un azotit alcalin şi o sare de hidroxilaminiu se obţine de asemenea oxid de diazot :

$$HNO_2 + NH_2OH = HON = NOH + H_2O = N_2O + 2H_2O$$

Prin descompunerea nitraminei se formează oxid de diazot :

$$NH_2NO_2 = N_2O + H_2O$$

Azotitul de hidraziniu se descompune după reacţia :

$$[N_2H_5]NO_2 = N_2O + NH_3 + H_2O$$

Acidul azotos reacţionează cu acidul azothidric formînd oxid de diazot :

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$

Amoniacul poate fi oxidat cu oxigen la oxid de diazot în prezenţa unui catalizator format dintr-un amestec de oxizi de mangan şi bismut sau încălzind o soluţie azotică 72% de acid sulfamic :

$$NH_2SO_3H + HNO_3 = N_2O + H_2SO_4 + H_2O$$

Gazul se culege pe apă caldă, pe mercur, pe hidroxid de potasiu sau pe o soluţie de clorură de sodiu. În comerţ oxidul de diazot se găseşte comprimat în stare lichidă în tuburi. Oxizii superiori sînt reţinuţi la purificare de permanganatul de potasiu, iar vaporii de acid azotic de hidroxid de potasiu.

Proprietăţi fizice. Oxidul de diazot este un gaz incolor, cu un miros plăcut şi gust dulce. Densitatea sa este 1,530. Raportul căldurilor specifice ar avea valori cuprinse între 1,283 şi 1,311 (W. F. Koehler-1950). Indicele său de refracţie în condiţii normale este $n_D = 1{,}0005084$.

Oxidul de diazot se lichefiază uşor. Punctul de fierbere al lichidului este −88,5°C. Densitatea lichidului este 1,2257. Temperatura critică este 36,5°C şi presiunea critică 71,7 atm. Din valorile tensiunii superficiale rezultă că lichidul nu este asociat. Constanta dielectrică a lichidului este 1,55 la 10°C. Punctul de îngheţare al lichidului este −90,5°C. Cristalizează într-o reţea cubică. F. Quincke a crezut că gazul este paramagnetic

însă T a k é S o n é (1922) a arătat că este diamagntic cu o susceptibilitate $-0{,}43 . 10^{-6}$.

Solubilitatea gazului în apă este mică (0,67 vol/cm³ la 20°C) și urmează legea lui Henry. Din apă cristalizează hidratul $N_2O . 6H_2O$ (P. V i l l a r d). Este foarte solubil în eter, acetonă, derivați halogenați.

Spectrul de rotație și rotație-vibrație (E. K. P l y l e r și E. F. B a r k e r-1931) arată că este un compus liniar disimetric și nu un compus de tip epoxi $\overset{N=N}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}$.

Ultimele lucrări (V. S c h o m a c k e r și R. S p u r r—1942) indică distanțele : N—N = 1,12 Å și N—O = 1,19 Å. Legăturile trebuie să manifeste o mică polaritate, deoarece momentul electric deși mic (0,17 D) este diferit de zero. L. P a u l i n g (1945) a dat o interpretare bazată pe teoria rezonanței. Este vorba de un echilibru mezomer între două formule extreme :

$$\overset{-}{:\ddot{N}:}\;\overset{+}{:\ddot{N}:}\;:\ddot{O}: \leftrightarrow :N:::\overset{+}{N}:\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}:}} \qquad \text{sau} \qquad N\leftarrow N=O \leftrightarrow N\equiv N\rightarrow O$$

Avînd sarcini alternante, inverse aceste două structuri indică un moment de dipol mic. Pornind de la aceste structuri s-au calculat valori ale distanțelor în concordanță cu datele experimentale.

Momentul de dipol exclude o formulă ciclică. Formula N≡N=O cu cinci orbitali în jurul atomului de azot central trebuie părăsită în favoarea formulei N≡N→O.

Moleculele de oxid de diazot și de dioxid de carbon precum și ionul $(N—C—O)^-$ sînt izoelectronice ($\Sigma Z = 22$). Cele două molecule sînt și izostere, deci cristalele lor sînt izomorfe. Faptul acesta arată că formula sa trebuie să fie liniară ca și a dioxidului de carbon.

Proprietăți chimice. Oxidul de diazot nu este anhidrida acidului hipoazotos cum o indică datele structurale. O caracteristică importantă este faptul că la descompunere eliberează oxigen care are acțiune oxidantă.

Oxidul de diazot este o combinație endotermă. În stare gazoasă se descompune sub acțiunea căldurii, efluviilor, scînteilor electrice, luminii ultraviolete sau a razelor X în mod ireversibil și exoterm. Oxidul de diazot este stabil pînă la 500°C. C. W. H i n s h e l w o o d și R. E. B u r k (1924—1925) consideră că reacția de descompunere poate fi privită ca reversibilă și biomoleculară :

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \qquad \Delta H = -2 \cdot 19{,}5 \text{ kcal}$$

Ulterior L. S. K a s s e l (1935) consideră că au loc două etape, cu prima monomoleculară și determinantă de viteză :

$$N_2O = N_2 + O \qquad \text{și} \qquad N_2O + O = N_2 + O_2$$

Ultimele cercetări arată că este vorba de un proces mai complex. Oxidul de diazot nu reacţionează niciodată ca reductor. Nu se combină cu oxigenul şi rezistă acţiunii oxidanţilor. Acţiunea oxidantă se manifestă chiar la temperatura ordinară. Explodează în volum egal cu hidrogenul sub influenţa scînteilor electrice :

$$H_2 + N_2O = H_2O(g) + N_2 \qquad \Delta H = -76 \text{ kcal}$$

Un amestec stoechiometric cu amoniacul explodează violent :

$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -200 \text{ kcal}$$

Fosforul, sulful, cărbunele de lemn, unele metale etc. ard în oxid de diazot degajînd mai multă căldură decît cu oxigenul. Oxidările trebuie iniţiate prin ridicarea temperaturii sau în prezenţa catalizatorilor :

$$2N_2O + C = CO_2 + 2N_2 \qquad 5N_2O + 2P = P_2O_5 + 5N_2$$

$$2N_2O + S = SO_2 + 2N_2 \qquad N_2O + Mg = MgO + N_2$$

Se aprinde în contact cu hidrogenul fosforat. Soluţiile de clorură de titan (II), clorură de staniu (II) şi chiar sulfitul de sodiu formează hidroxilamină, amoniac şi azot. Se admite formarea intermediară a acidului hipoazotos, ceea ce ar explica atacarea magneziului şi zincului de soluţia apoasă a gazului.

Ridicarea temperaturii declanşează degajarea oxigenului şi deci intensifică acţiunea oxidantă. În oxid de diazot, flacăra de hidrogen devine strălucitoare, hidrocarburile ard mai viu. Cu gazele combustibile formează amestecuri detonante pentru care au fost studiate limitele de inflamabilitate, cinetica şi viteza de propagare a flăcării. Acidul iodhidric, iodura de amoniu, iodul, hidrogenul sulfurat îl reduce numai în prezenţa urmelor de apă. O serie de metale se oxidează (Cu, Cd, Pb, Fe, Co, Ni) în oxid de diazot. Reacţionează mai ales metalele cu căldură de formare mare. Cu amidura de sodiu se obţine azida de sodiu conform reacţiei :

$$N_2O + NaNH_2 = NaN_3 + H_2O$$

În multe reacţii azotul este compusul principal care rezultă. O porţiune mică trece adesea şi în oxizi superiori.

În concluzie, oxidul azotului (I) acţionează ca agent oxidant în procese în care scade puternic energia liberă şi are energie de activare mai mare decît de oxidare cu oxigen molecular.

Proprietăţi fiziologice. Nu întreţine arderea. Nu poate înlocui oxigenul în respiraţie, fiindcă în plămîni nu se disociază. Avînd un miros plăcut şi gust dulce poate fi respirat cîteva minute însă produce apoi excitaţii, rîs, gesturi necoordonate şi pierderea cunoştinţei. A fost numit pentru aceasta de către D a v y, gaz ilariant. Provoacă paralizia centrilor respiratori. Unele bacterii pot trăi în acest gaz. Nu este toxic.

Recunoaștere și determinare. Oxidul de diazot poate fi absorbit, în apă, alcool și soluții saline. Poate fi redus eudiometric de hidrogen sau oxid de carbon :

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O \qquad N_2O + CO = N_2 + CO_2$$

Poate fi descompus termic într-un tub capilar de platină, paladiu sau cuarț pentru a nu se forma oxizi superiori.

Acidul hipoazotos HON = NOH. A fost bănuit de E. J. Maumené (1870—1872) în procesul de reducere alcalină a acizilor azotic și azotos și formulat ca $(NOH)_x$. A fost izolat atît ca săruri cît și în soluție de E. Divers (1871 și 1899).

Preparare. Ionul hipoazotos se formează totdeauna în mediu alcalin unde se formează grupa NO prin reducere, oxidare sau hidroliză.

Hidroxilamina poate fi oxidată la hipoazotiți în mediu alcalin :

$$2NH_2OH + O_2 = 2NOH + 2H_2O = HON = NOH + 2H_2O$$

Ca agenți oxidanți se folosesc oxizii de mercur sau de argint, soluțiile alcaline de oxid de cupru (II) sau hipobromitul de sodiu. În mediu alcalin se formează hidratul : $Na_2N_2O_2 . 5H_2O$ cristalin. Prin reacții de oxido-reducere realizate între acid azotos și hidroxilamină se poate obține acid hipoazotos :

$$NH_2OH + NOOH = HON = NOH + H_2O$$

Reacția generatoare este însoțită de una de descompunere :

$$NH_2OH + NOOH = N_2O + 2H_2O$$

Sarea de sodiu s-a mai preparat dintr-o soluție de hidroxilamină și etilat de sodiu în alcool la care se adaugă după răcire azotit de etil :

$$NO(OC_2H_5) + NH_2OH + 2C_2H_5ONa = 3C_2H_5OH + NaON = NONa$$

Prin hidroliza alcalină a hidroxilamidelor RCO_2NHOH, RSO_2NHOH sau RSO_3NHOH se eliberează grupa NOH, care în mediul respectiv se polimerizează și se salifică :

$$2RSO_3NHOH = 2RSO_2H + HON = NOH$$

Cu randament mai bun se obține sarea de potasiu prin topirea hidroxilamino-sulfonatului de potasiu cu hidroxid de potasiu :

$$2HONHSO_3K + 4KOH = K_2N_2O_2 + 2K_2SO_3 + 4H_2O$$

Prin dizolvara topiturii în apă și tratare cu azotat de argint se separă hipoazotit de argint.

O soluție concentrată (33%) de azotat sau azotit se reduce la rece sub agitare cu amalgam de sodiu. Se neutralizează, se distruge hidroxilamina, care se mai formează, cu oxid de mercur (II), se elimină amoniacul

prin uscare pe acid sulfuric în vid şi se precipită sarea de sodiu în mediu alcoolic sau cea de argint în mediu acetic :

$$2NO_2^- + 4Na(Hg)_x + 2H_2O = N_2O_2^{2-} + 4Na^+ + 4OH^- + 4xHg$$

Din soluţii concentrate cristalizează $Na_2N_2O_2 \cdot 8H_2O$ (J. R. Partington şi C. C. Shah-1931). O altă variantă reduce azotitul de bariu în soluţie alcalină prin electroliză. Se precipită sarea de argint după neutralizare cu acid azotic :

$$2NO_2^- + 4Na + 2H_2O = N_2O_2^{2-} + 4Na^+ + 4HO^-$$

Azotitul de sodiu poate fi redus cu clorură de staniu (II), cu staniţi sau hidroxid de fier (II). Oxidul de azot poate fi redus cu stanit sau cu hidroxid de fier (II). Metalele alcaline sau alcalino-pămîntoase în amoniac lichid sau piridină fixează oxidul de azot (E. Weitz şi W. Vollmer-1924) :

$$2Na(Py)_2 + 2NO = NaON = NONa + 4Py$$

Pentru a izola acidul, se prepară în absenţa luminii şi în mediu acetic sarea de argint. O suspensie a acesteia în eter anhidru se tratează cu o soluţie eterică de acid clorhidric :

$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = 2AgCl + H_2N_2O_2$$

Prin decantare şi evaporare în vid se depun cristale foarte explozive. Sarea de argint în suspensie apoasă se mai poate descompune cu hidrogen sulfurat, acid fosforic sau acid clorhidric. Prin concentrarea soluţiei, acidul se descompune :

$$HON = NOH = N_2O + H_2O$$

Reacţia aceasta nu este reversibilă, în sensul că pînă astăzi nu s-a putut prepara acid hipoazotos sau sărurile sale pornind de la oxid de diazot. Oxidul de diazot nu este anhidrida acidului hipoazotos, ceea ce este în acord cu structura disimetrică a sa şi cu căldura ipotetică de formare a acidului hipoazotos din apă şi oxid de diazot $\Delta H = -36{,}8$ kcal/mol. Cinetica descompunerii a fost studiată de E. Abel şi J. Proisl (1938). Tratînd sărurile cu acizi se degajă imediat oxid de diazot :

$$Na_2N_2O_2 + 2HCl = N_2O + H_2O + 2NaCl$$

În soluţie eterică acidul se poate conserva o perioadă de timp.

Proprietăţi fizice şi chimice. Acidul hipoazotos este un compus solid, higroscopic, instabil.

Întrucît reducerea hipoazotitului de etil nu dă derivaţi organici azotaţi, înseamnă că grupa C_2H_5 este legată de oxigen şi formula acidului este HON = NOH. Din existenţa a două feluri de săruri, din determinări pe cale crioscopică, din determinarea masei moleculare a hipoazotitului de etil (preparat din C_2H_5I şi $Ag_2N_2O_2$) rezultă că molecula hipoazotitului de etil este dublă. A. Hantsch (1897) l-a considerat izomerul ni-

traminei. Este solubil în apă în orice proporţie. Se dizolvă în alcool, eter, cloroform, benzen. Determinări crioscopice de masă moleculară, de conductibilitate echivalentă, arată că este un acid mai slab decît acidul carbonic :

$$H_2N_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HN_2O_2^- \qquad K_1 = 9 \cdot 10^{-8}\ (25°C)$$

$$HN_2O_2^- \rightleftharpoons H^+ + N_2O_2^{2-} \qquad K_2 = 1 \cdot 10^{-11}\ (25°C)$$

Este instabil chiar în soluţie, formîndu-se ca produs principal de descompunere acidul azotos şi ca produşi secundari hidroxilamină, amoniac, acid azotos, azotic, azot, oxid de azot :

$$3HON = NOH = 2NH_2OH + 4NO$$

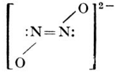
$$3HON = NOH + 2H_2O = 2NH_3 + 4HNO_2$$

$$5HON = NOH = 4H_2O + 2HNO_3 + 4N_2$$

Acidul hipoazotos este redus de sulfitul acid de sodiu la hidrazină şi de clorură de staniu (II) la hidroxilamină. Permanganatul de potasiu în mediu acid şi halogenii îl transformă în acid azotic (M. N. H u g h e s, G. S t e d m a n 1963) :

$$8KMnO_4 + 5H_2N_2O_2 + 12H_2SO_4 = 10HNO_3 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$$

Funcţia dublă acidă indică existenţa a două serii de săruri : săruri neutre $M_2N_2O_2$ şi acide, $M'HN_2O_2$. Se obţin prin neutralizarea acidului în prezenţă de fenolftaleină cu hidroxizi alcalini. Hipoazotiţii acizi $M'HN_2O_2$ se descompun uşor trecînd în cei neutri $M_2'N_2O_2$ care sînt mai stabili. În soluţie apoasă suferă o hidroliză, de aceea au o reacţie alcalină. S-a obţinut în stare pură sarea de amoniu $HON = NONH_4$. Spectrele în infraroşu ale hipoazotiţilor de argint, sodiu şi mercur pledează pentru o configuraţie în *trans* a anionului (J. G o u b e a u, K. L e i t e n b e r g e r (1963) :



Sărurile sînt în general insolubile, cu excepţia celor alcaline. Ele se pot obţine prin dublă descompunere. Sarea de sodiu explodează la 260°C. :

$$5Na_2N_2O_2 = 4Na_2O + 2NaNO_3 + 4N_2$$

Descompunerea depinde de natura cationului şi valenţa sa.

Grupele OH din acidul hipoazotos pot fi considerate formal înlocuite cu fluor în fluorura de hipoazotil preparată de A. W. B r o w n e şi J. F. H a l l e r (1942) prin descompunerea fluorazidei :

$$2N_3F = 2N_2 + 2FN = 2N_2 + N_2F_2$$

Răcind la $-110°C$ se obţin cristale incolore. Structura sa $F \overset{1,44Å}{—} N \overset{1,25Å}{=} N — F$ a fost cercetată de S. H. B a u e r (1947).

Se cunosc săruri de sodiu derivate de la acizii oxihipoazotoşi a căror formulă este $Na_2N_2O_x$ cu $x = 3-6$ inclusiv (C. C. Addison, G. A. Gamlyen, R. Thompson-1952). Ele se formează din hipoazotitul de sodiu oxidat cu dioxid de azot NO_2. Se mai poate porni de la termenul $x = 3$ (sarea de sodiu) obţinut din reacţia dintre hidroxilamină şi azotat de etil.

Se cunoaşte şi o formă monomeră a acidului hipoazotos HNO numit altă dată acid nitroxilic. Se formează prin acţiunea hidrogenului atomic la temperatura aerului lichid asupra oxidului de azot :

$$H + NO = HNO$$

Se depune sub forma unui depozit aproape transparent pe peretele aparatului. Se descompune la peste $-100°C$ în dimerul său, acidul hipoazotos $H_2N_2O_2$, oxid de diazot şi apă. Se cunosc şi cîteva săruri numite altădată nitroxilaţi. Astfel, nitroxilatul de sodiu NaNO se obţine prin acţiunea oxidului de azot gazos asupra unei soluţii de sodiu în amoniac lichid.

Oxidul de azot NO. Alchimiştii au obţinut oxidul de azot NO prin acţiunea metalelor (Cu, Ag, Hg) asupra acidului azotic. Gazul impur a fost semnalat de J. B. Van Helmont (1968), J. Mayow (1669) şi alţii în reacţia apei tari asupra metalelor. J. Priestley (1774) l-a considerat ca un compus chimic şi l-a preparat din acid azotic şi cupru. H. Cavendish (1785) a arătat care este natura sa şi H. Davy (1800) i-a făcut analiza.

Preparare. Oxidul de azot pur se obţine prin reducerea acidului azotic sau azotos cu metale ca : Cu, Bi, Pb, Ag, Hg (E. Millon-1842) :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Se poate utiliza ca agent reducător anhidrida arsenoasă şi acid azotic de densitate 1,2 la cald, sărurile de fier (II) la cald sau clorură de staniu (II) (A. Chrètien şi Y. Longi-1942) :

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

$$2NaNO_3 + 6FeCl_2 + 8HCl = 6FeCl_3 + 2NaCl + 4H_2O + 2NO$$

Reducerea acidului azotic cu săruri de fier (II) furnizează oxid de azot pur. Reducerea cu metale este însoţită de formarea altor oxizi (N_2O, NO_2 şi chiar N_2). Suprafaţa de contact trebuie mărită. I. Pelouze şi M. Berthelot au lăsat să curgă lent acid azotic concentrat într-o soluţie fierbinte foarte acidă de sulfat de fier (II) :

$$2HNO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Poate fi obţinut prin reacţia fundamentală pe care se bazează nitrometrul lui G. Lunge :

$$2NaNO_3 + 3Hg + 3H_2SO_4 = 3HgSO_4 + 2NaOH + 2H_2O + 2NO$$

În locul acidului azotic se poate folosi acidul azotos sau azotiţii. Astfel, azotitul de sodiu s-a redus cu o soluţie clorhidrică de clorură de titan(III) sau cu o soluţie clorhidrică de clorură sau sulfat de fier (II) :

$$NaNO_2 + FeCl_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$$

O soluţie sulfurică de sulfat de fier (II) reduce azotitul de sodiu :

$$Fe^{2+} + NO_2^- + 2H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O$$

O soluţie de azotit şi hexacianoferat (II) de potasiu în soluţie alcalină tratată cu acid acetic, reacţionează astfel :

$$K_4[Fe(CN)_6] + HNO_2 + CH_3COOH = K_3[Fe(CN)_6] + CH_3COOK + NO + H_2O$$

Acidul azotos poate fi redus de acidul iodhidric :

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

Deplasat dintr-un azotit cu acid sulfuric, acidul azotos suferă o oxido-reducere cu formare de oxid de azot :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Se formează ca produs de hidroliză a azotitului de fier (II) :

$$3Fe(NO_2)_3 + 9H_2O = Fe(NO_3)_3 + 6NO + 2Fe(OH)_3 + 6H_2O$$

Gazul conţine aproape totdeauna urme de dioxid de azot, oxid de diazot şi azot. Se poate absorbi oxidul de azot într-o soluţie concentrată de sulfat de fier II şi se disociază ulterior. Foarte pur se obţine prin fracţionare. O spălare cu acid sulfuric concentrat reţine oxizii superiori (H. L. Johnston şi W. F. Giauque — 1929). Prin oxidarea azotului sau a altor produşi la temperatură înaltă se obţine oxidul de azot. Revenind la temperatura obişnuită el se descompune. Descărcările electrice de toate felurile : luminoase, scîntei mai mult sau mai puţin condensate în aer, dau oxid de azot amestecat cu puţin oxid de diazot, ozon şi oxizi superiori în cantităţi mici. S-au încercat sinteze pur termice din oxigen şi azot sau aer.

Sinteza termică şi electrică. Reacţia termică dintre azot şi oxigen conduce la un echilibru independent de presiune :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \qquad \Delta H = 2 \cdot 21 \text{ kcal}$$

Reacţia fiind endotermă este favorizată de ridicarea temperaturii. Presiunea nu influenţează reacţia, deoarece aceasta are loc fără schimbare de volum. Ţinînd seama de viteza de formare caracterizată de K_1 şi de descompunere caracterizată de K_2 date de expresia :

$$\frac{dx}{dt} = K_1\left(C_{N_2} - \frac{x}{2}\right)\left(C_{O_2} - \frac{x}{2}\right) - K_2x^2$$

unde x este concentrația de NO în volume, K. Jellinek (1906) a dat, pentru presiunea normală, valorile din tabelul 91, care arată că descompunerea oxidului format este mai rapidă decît formarea pornind din elemente. S-a studiat și acțiunea unor catalizatori în acest proces.

Oxidarea azotului în arc electric a reeditat în primă etapă rezultatele termice apoi F. Haber și A. König (1903—1910) au arătat că în aer cu exces de oxigen se obțin randamente mult mai mari (14%) decît cele prevăzute extrapolînd datele termice la temperatura arcului electric. Randamentul s-a calculat analizînd conținutul tubului introdus în lichide răcitoare pentru a îngheța echilibrul. Randamentul trece printr-un maxim la mărirea intensității curentului. C. E. Guye (1914) a arătat că spre a se obține aceste randamente ar fi necesară o temperatură de 7 000°C, imposibil de admis. Este deci evident că are loc un alt mecanism decît cel prevăzut de reacția de mai sus. Ținînd seamă că oxigenul este apreciabil disociat la 2 400°C și azotul circa 5% la 3 500°C, I. Langmuir (1912—1913) a admis următoarele echilibre:

(1) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ (2) $N_2 + 2O \rightleftarrows 2NO$

(3) $N + O \rightleftarrows NO$ (4) $O_2 \rightleftarrows 2O$ (5) $N_2 \rightleftarrows 2N$

Reacția (2) poate avea un rol fiind cea mai puțin exotermă. Intervenția reacției (3) ar explica mărirea puternică a randamentelor. Apariția atomilor de azot și oxigen ar explica influența unei presiuni optime în experiențele lui F. Haber și A. König. Rezultatul formării monoxidului în

Tabelul 91. **Viteza de formare și de descompunere a oxidului de azot**

T, °K	Formarea	Descompunerea
1000	81,6 ani	32 ore
1500	30 ore	3,3 min
1900	2,08 min	1 s
2100	5,06 s	$72 \cdot 10^{-2}$ s
2500	$10,6 \cdot 10^{-3}$ s	$0,35 \cdot 10^{-2}$ s
2900	$24,5 \cdot 10^{-2}$ s	$0,2 \cdot 10^{-6}$ s

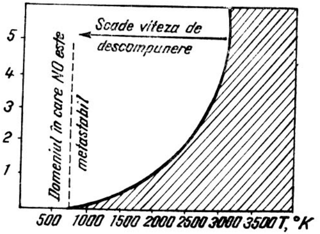


Fig. 189

arc electric este concentrat în fig. 189. La temperatura obișnuită, echilibrul de mai sus este deplasat complet spre stînga. La temperatură înaltă, oxidul format se disociază repede, de aceea se răcește brusc (viteza de răcire trebuie să fie mai mare decît cea de descompunere). Condițiile optime ale reacției constau în încălzirea curentului de aer la circa 4 200°C și răcirea bruscă a amestecului de oxid de azot și aer la circa 700°C, temperatură la care oxidul de azot este stabil. Se obțin astfel aproximativ 3% vol. NO.

Arderea aerului a fost folosită de Chr. Birkeland și S. Eyde pentru obținerea acidului azotic.

Oxidul de azot se poate obține și prin oxidarea amoniacului la 700°C în prezența unui catalizator cu oxigenul din aer :

$$2NH_3 + 5/2\ O_2 = 2NO + 3H_2O \qquad \Delta H = -139 \text{ kcal}$$

Se utilizează drept catalizator platina sau un amestec de oxizi de fier și bismut. Răcirea amestecului se face îndepărtîndu-l din zona caldă printr-o scurgere rapidă.

Proprietăți fizice. Oxidul de azot gazos este incolor, ceea ce este curios pentru o moleculă cu electroni impari. Densitatea în raport cu aerul este 1,0367. Raportul căldurilor specifice la 15°C este $\gamma = 1{,}38$. Constanta sa dielectrică este 1,00014 și momentul de dipol neglijabil (0,16 D).

Oxidul de azot este greu lichefiabil. Punctul său de fierbere este −151,74°C. Temperatura critică este − 93,5°C, astfel încît el a fost unul dintre ultimele gaze lichefiate (P. L. Cailletet). Punctul său de topire este −163°C.

În stare solidă este albastru și cristalizează în sistemul monoclinic. Tensiunea superficială ($\sigma = 27{,}79$ și parachorul 51,75 la −163,51°C unde densitatea este 1,332) pare să indice o asociere puternică. Avînd, un număr impar de electroni de valență, oxidul de azot este paramagnetic în stare gazoasă, sub formă simplă NO. Susceptibilitatea specifică este $\chi_s = 48{,}8 \cdot 10^{-6}$ și cea moleculară $\chi_m = 1{,}46 \cdot 10^{-3}$. Cu formula $\mu = \sqrt{3\chi_M RT/N^2}$ se calculează un moment magnetic $\mu = 1{,}837$ la temperatura ordinară. Momentul magnetic μ scade cu scăderea temperaturii. Aceasta reflectă o evoluție puternică a stării electronice, a moleculei însăși sau a raporturilor intermoleculare în gaz. În stare solidă, oxidul de azot ar putea deveni diamagnetic la temperaturi joase printr-o transformare intramoleculară. Compresibilitatea mare a oxidului în stare gazoasă la presiuni mari, cinetica oxidării și halogenării mai rapidă la temperaturi joase indică o dimerizare. Variația continuă a proprietăților magnetice, a spectrelor de absorbție și Raman indică o dimerizare a oxidului de azot în N_2O_2. Constanta lui Trouton a lichidului este 27,1. Căldura de vaporizare mare (3292,6 cal/mol), variabilitatea mare a căldurii specifice, mărimea entropiei de vaporizare (18,1 cal/grd), indică de asemenea o dimerizare.

W. L. Dulmage și W. N. Lipscomb în anul 1951, demonstrează prin difracție de raze X că oxidul de azot solid monoclinic conține grupe rectangulare de tipul

$$\begin{matrix} N - O \\ \vdots \quad \vdots \\ O - N \end{matrix}$$

. W. L. Dulmage (1953) a caracterizat aceste cristale la −175°C. Distanțele sînt : N—O = 1,14 în molecula NO, pe cînd în cel dimerizat N—O = 1,10 Å și N—O = 2,38 Å. În stare lichidă se poate deci considera echilibrul :

$$N_2O_2 \rightleftarrows 2NO$$

Din susceptibilitatea magnetică H. S. Johnston (1952) a dedus gradul de asociere (la $-104°C$, $\alpha = 21\%$, iar la $-273°C$, $\alpha = 100\%$). Tenta albastră a lichidului este caracteristică radicalului NO.

Prin dimerizare, se explică toate valorile de mai sus. De exemplu, proprietățile magnetice se explică în mod cantitativ prin excitația progresivă a moleculelor „reci'' cu nivel energetic scăzut $^2\pi_{1/2}$ în molecule „calde'' cu energie mai ridicată $^2\pi_{3/2}$ cu moment magnetic egal cu doi magnetoni Bohr. Comportarea magnetică a mai fost explicată printr-un cuplaj spin-orbită care generează o stare fundamentală diamagnetică și o stare excitată paramagnetică. Distribuția între aceste stări depinde de temperatură. Această explicație arată că diamagnetismul la temperaturi joase nu trebuie explicat prin cuplaj spin-spin intermolecular.

Apa dizolvă 1/20 din volumul său la temperatura ordinară sub presiune normală (0,07 l la 0°C). Se dizolvă mai mult în soluție de acid azotic. Disulfura de carbon este un dizolvant excelent.

A fost descoperit un clatrat al oxidului de azot $NO.6H_2O$ care trebuie formulat ca $8NO.46H_2O$ (P. Villard — 1888). D. F. Evans și R. E. Richards (1952) au determinat susceptibilitatea magnetică specifică a gazului din rețeaua de hidrochinonă la 17°C și au găsit $\chi_s = 51{,}6 \cdot 10^{-6}$, puțin mai mare decît valorile de mai sus. Cu aceasta au calculat un moment magnetic de 1,94 D în clatrat față de 1,833 D în gaz și față de valoarea teoretică 1,73 D. Se apreciază că aceste lucrări pot fi mai exacte, întrucît în clatrat se suspendă interacțiunile magnetice datorite distanțării moleculelor.

Distanța în molecula gazoasă este 1,14 Å. Pentru o legătură simplă — azot oxigen este $d_1 = 1{,}36$ Å pentru una dublă $d_2 = 1{,}15$ Å și pentru o legătură triplă $d_3 = 1{,}05$ Å (L. Pauling). Aceste date arată că molecula liniară este puternic contractată, aproape nepolară. Pentru a satisface regula octetului și a explica lipsa de polaritate, L. Pauling admite o legătură de trei electroni cu o tărie de jumătate dintr-o legătură simplă, care ar explica distanța aproape egală cu d_2. Urmează distribuția electronică: :N ⩶ O:, care rezultă din rezonanța structurilor $:\ddot{N}:\ :\dot{O}:^{+}$, $^{-}:\ddot{N}:\ :\dot{O}:^{+}$. În teoria orbitalilor moleculari, molecula se notează:

$$KK\,\sigma_{2s}^2\,\sigma_{2s}^{*2}\,\sigma_{2p_x}^2\,\pi_{2p_z2p_y}^4\,\pi_{2p_z2p_y}^{*1}.$$

Proprietăți chimice. Oxidul de azot deși are un număr impar de electroni este incolor, are o tendință mică de dimerizare la temperatura obișnuită și o reactivitate mică. Aceasta sugerează o stabilitate neobișnuită pentru molecule cu electroni impari (mică în raport cu molecula stabilă). Este de așteptat ca o moleculă cu această structură să reacționeze astfel: prin pierderea electronului impar să formeze un ion cu structură $:N{\equiv}\overset{+}{O}:$, prin captarea unui electron să formeze ionul negativ $:\ddot{N}{=}\ddot{O}:^{-}$, iar prin punerea unui dublet în comun cu alt atom să formeze o legătură coordinativă.

Oxidul de azot se caracterizează prin instabilitatea sa, caracterul său oxidant, nesaturarea și caracterul său reducător, posibilitatea de a se uni cu alți radicali liberi, de a se coordina la cationi și a se ioniza ușor. La temperatura ordinară și sub presiune, gazul se autooxidoreduce conform principiului echilibrului mobil (T. P. M e l i a 1965):

$$4NO = N_2O_3 + N_2O \qquad \Delta H = -48 \text{ kcal}$$

Gazul se descompune prin piroliză, prin ridicarea temperaturii și sub acțiunea scînteilor electrice, a efluviilor. Acțiunea fotolitică a radiației $\lambda = 1832$ Å a mercurului este foarte eficace. Platina catalizează descompunerea, iar oxigenul are rolul unui accelerator în procesul de descompunere omogenă.

La temperatură înaltă, oxidul de azot acționează ca oxidant. Întreține combustia elementelor sau compușilor inflamați în prealabil. Amestecul de hidrogen și oxid de azot arde cu flacără albă sau explodează la aprindere cu o scînteie electrică:

$$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$$

Oxizii metalici și hidrurile catalizează reacția în sensul formării amoniacului:

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$$

Oxidanții energici ca acidul hipocloros, acidul cromic, acidul permanganic oxidează monoxidul de azot pînă la acid azotic:

$$NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 3e$$

Compușii hidrogenați, metanul, acidul clorhidric sub presiune ard în oxid de azot:

$$6NO = 2N_2O_3 + N_2$$

$$N_2O_3 + 2HCl = 2NOCl + H_2O$$

Hidrogenul sulfurat, hidrogenul fosforat, anhidrida sulfuroasă, oxidul de carbon, disulfura de carbon, fosforul aprins, cărbunele activ, negrul de acetilenă se oxidează în oxid de azot în diverse condiții de temperatură, presiune și în special de catalizatori. Unele amestecuri se aprind și explodează. Prin arderea fosforului, sulfului, cărbunelui și a magneziului în atmosferă de monoxid de azot, acesta este redus după reacțiile:

$$10\,NO + 4P = 5N_2 + 2P_2O_5$$

$$2NO + S = N_2 + SO_2$$

$$2NO + C = N_2 + CO_2$$

Toate metalele sau compușii care se combină la cald cu oxigenul ca: metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, cuprul, oxidul de staniu (II) reacțio-

nează la cald cu oxidul de azot. Sulfurile sînt oxidate la oxizi şi sulfiţii la sulfaţi.

În soluţie acidă, oxidul de azot este redus de hidrogenul născînd la hidroxilamină sau amoniac, iar în mediu alcalin la hipoazotiţi. O soluţie fierbinte de acid iodhidric sau de săruri de crom (II) în mediu neutru îl reduc la amoniac şi în mediu acid la hidroxilamină :

$$3CrCl_2 + 3HCl + NO = 3CrCl_3 + NH_2OH$$

În prezenţa apei apar reacţii de oxido-reducere, are loc alterarea gazului :

$$4NO + 2H_2O = HON - NOH + 2HNO_2$$

$$4NO + H_2O = N_2O + 2HNO_2$$

Astfel se explică formarea azotiţilor în contact cu soluţiile alcaline concentrate. În soluţie, reacţia cu hidroxizii este lentă, mai rapidă cu hidroxizii de rubidiu şi cesiu :

$$2MOH + 4NO = 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$

În mediu anhidru, reacţia este mai rapidă, însă din reacţie apare azot :

$$4MOH + 6NO = 4MNO_2 + N_2 + 2H_2O$$

Oxidul de azot poate avea şi rolul de reducător, aşa cum apare din valorile potenţialelor normale de oxido-reducere în mediu acid, care corespund la diferite tipuri de evoluţie :

$$NO + 2H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H^+ + 3e \qquad E_0 = -0,96\ V$$

$$NO + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + H^+ + e \qquad E_0 = -1.00\ V$$

$$2NO + 2H_2O \rightleftharpoons N_2O_4 + 4H^+ + 4e \qquad E_0 = -1,03\ V$$

Oxidul de azot reduce apa oxigenată formînd acid azotos şi azotic, anhidrida hipocloroasă cu care explodează, acidul azotic care după concentraţie furnizează acid azotos sau dioxid de azot, anhidrida iodică, acidul sulfuric. Monoxidul de azot este oxidat la acid azotic cu dicromat de potasiu şi permanganat de potasiu în mediu acid :

$$K_2Cr_2O_7 + 2NO + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$6KMnO_4 + 10NO + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

Peroxizii (Ba), dioxizii (Mn, Pb) şi oxizii (Ag, Au) îl oxidează la acid azotic. Cloraţii şi percloraţii, iodaţii şi periodaţii eliberează la cald halogeni cu formare de acid azotic :

$$3NO + 2ClO_3^- = 3NO_3^- + Cl_2 - e$$

Oxidul de azot reacţionează cu oxigenul formînd dioxid de azot care începe să se disocieze parţial la peste 150°C :

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Ținînd seama de produșii formați cu hidroxizii alcalini, oxidarea oxidului de azot s-a interpretat ca trecînd prin anhidrida azotoasă sau prin dioxid de azot (E. Abel și J. Proisl — 1929). Studiul cineticii de oxidare a arătat că pe lîngă reacția de mai sus se formează în cantitate mică și anhidridă azotoasă în mare parte disociată :

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

Din spectrele de absorbție în infraroșu A. Ogg (1950) a tras concluzia că are loc și formarea anhidridei azotice care dispare în a doua reacție :

$$NO_2 + O_2 + NO = NO_3 + NO_2 = N_2O_5$$
$$N_2O_5 + NO = 3NO_2$$

Se pare că oxidul de azot și oxigenul nu reacționează la temperatura obișnuită decît în prezența urmelor de apă și că reacția este inițiată pe perete deoarece nu se produce decît atunci cînd în vas se introduce întîi oxidul de azot. Reacția pare de ordinul trei și în exces de oxigen devine bimoleculară. Este unic aproape felul că viteza sa scade cu temperatura.

A fost studiată și cinetica reacției cu ozonul (H. S. Johnston și H. J. Crosby — 1954):

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

Fiind un radical liber reacționează cu alți radicali și inhibă, de exemplu, reacțiile în lanț. Electronul liber formează o legătură covalentă.

Oxidul de azot formează compuși de adiție în coordinare cu un mare număr de compuși anorganici și organici. Se citează în acest sens : $(CH_3)_2O \cdot 2NO$, $P_2O_5 \cdot 2NO$, $BiCl_3 \cdot NO$, $2SbCl_5 \cdot NO$, $AlCl_3 \cdot NO$, $SnCl_4 \cdot NO$, $PdCl_2 \cdot 2NO$, $FeCl_2 \cdot NO$, $FeSO_4 \cdot NO$, $PdSO_4 \cdot 2NO$ etc.

Prin acțiunea monoxidului de azot, în anumite condiții, asupra acidului clorhidric se obține o combinație de adiție $NO \cdot HCl$ de culoare roșie. Datorită caracterului său alcalin, această combinație ar avea constituția următoare : $[NOH]Cl$ (W. H. Rodebush și T. O. Yntema—1923).

În soluție acidă oxidul de azot formează cu ionii de fier (II) un ion complex brun, care la electroliză se deplasează spre catod. Se admite că ionul respectiv are compoziția $[Fe(NO)]^{2+}$. Sărurile cuprului monovalent adiționează monoxid de azot formînd ionul $[Cu(NO)]^{+}$.

Într-un număr mare de săruri complexe oxidul de azot se comportă ca un ligand monodentat $M_2\ [Fe'''(CN)_5NO]$, $M_2\ [Mn'''(CN)_5NO]$, $M_2[Ni''(CN)_3NO]$, $[Co''(NO)(NH_3)_5]X_2$ etc. Monoxidul de azot se coordinează ca ion pozitiv. Acest ion este izoelectric și izosteric cu ionul cian și cu oxidul de carbon $(:N:::O:)^+$; $:C:::O:$ $:C:::N:^-$ Complecșii care conțin acești liganzi prezintă anumite asemănări (N. V. Sidgwick și R. W. Bailey — 1934). Legarea grupelor NO de ionul central impune scrierea legăturii astfel : $M^{2-}:N^{+}:::\overset{+}{O}:$. Existența unei sarcini formale

negative pe metal și existența unor sarcini formale adiacente de același fel pe azot și oxigen a fost depășită postulîndu-se structuri cu legături de tipul M :: N^+ : :O :, care contribuie la starea normală a complexului (L. P a u l i n g). Studiul nitrocompușilor $M_2[Fe(CN)_5NO]$ arată că aceștia nu derivă de la oxidul hipoazotos, întrucît în condițiile de preparare a nitroprusiaților acesta s-ar descompune în oxid de diazot. Valența ionului complex infirmă și ea intervenția grupei $N_2O_2^{2-}$. Dacă grupele de monoxid de azot ar fi cuplate în complex ca ioni $N_2O_2^{2-}$ s-ar cere formule duble pentru combinațiile respective, infirmate de datele criscopice. Date structurale arată că în ionul complex există succesiunea M—N—O. Oxidul de azot se poate adiționa printr-un dublet menținîndu-se caracterul său nestabil cît și paramagnetismul ca în clatrați. Nu este cazul pentru nitroprusiați, în care este diamagnetic. În plus nu este clar cum grupa NO face să se schimbe valența ionului cînd se trece de la carbonil la nitrozil :

$$[Fe(CN)_5CO]^{3-} \quad \text{și} \quad [Fe(CN)_5NO]^{2-}$$

O formă izonitrozo M—N = O este exclusă întrucît se cunosc acești compuși care au proprietăți diferite. S-a demonstrat existența triplei legături atît în carbonili —C ≡ O, cît și în nitrozili M—N ≡ O ceea ce face să se admită ionizarea prealabilă a grupei NO și formarea unui ion pozitiv NO^+ care ia locul grupei CN^-. Ionul NO^+ își păstrează valența în complex. Deci fierul în nitroprusiat este divalent. Aceasta explică de ce nu se pot obține nitroprusiați de la hexacianoferat (III), fapt ce infirmă formula $[Fe^{III}NO(CN)_5]^{2-}$. În sprijinul acestei păreri este și reacția de oxidare care nu este un fenomen de oxido-reducere :

$$Na_2\,[Fe^{II}NO(CN)_5] + 2NaOH = Na_4[Fe^{II}(CN)_5(NO_2)] + H_2O$$

Caracterul diamagnetic al hexacianoferaților (II) ca și al nitroprusiaților este altă dovadă evidentă. Dimpotrivă $K_2[Ni(CN)_3]$ fixează oxidul de azot fără schimbarea valenței, rezultînd un compus $K_2[Ni(CN)_3NO]$ instabil.

Se cunosc combinații complexe în care există concomitent grupe nitrozil și grupe nitro, ca de exemplu, $[Pt(NO)(NO_2)]\,Fe_2$ (R. D. P e a c o c k). Multiplicitatea compușilor nitrozilici se explică prin varietatea modului în care oxidul de azot se poate combina (F. S e e l și R. S c h w a r f e l — 1953).

Halogenurile de nitrozil dizolvă halogenuri metalice și nemetalice formînd combinații complexe :

$$BF_3 + NOF = NOBF_4 \qquad NOF + PF_5 = NOPF_6$$

$$BCl_3 + NOCl = NOBCl_4 \qquad NOF + AsF_5 = NOAsF_6$$

S-au obținut în acest sens și alte săruri : $NOAuCl_4$, $NOFeCl_4$, $NOSnCl_6$, $NOSbCl_6$, $(NO)_2PtCl_4$, $NOHgCl_3$, $(NO)_2PdCl_4$, $(NO)_2\,[FeNO(CN)_5]$(L. J.

Bekham, W. A. Fessler și M. A. Kiese — 1951). Ionul nitrozil poate avea rolul unui cation în cele mai diverse combinații complexe atît în sfera exterioară cît și în cea interioară: $NO[Cr(NH_3)_2(SCN)_2]$, $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(NO)]^{3+}$, $[Ru(NH_3)_4Cl(NO)]^{2+}$ etc. (W. Hieber — 1952).

Z. Roussin (1857) a saturat clorura de fier (II) cu oxid de azot și a tratat soluția cu polisulfură de sodiu. A rezultat o sare roșie-brună $Fe(NO)_2S_3$. Această sare tratată cu un exces de polisulfură formează sarea roșie $Na(FeS(NO)_2]$ a lui Z. Roussin:

$$FeCl_2 \cdot 2NO + Na_2S_3 = 2NaCl + Fe(NO)_2S_3$$

$$2Fe(NO)_2S_3 + Na_2S_3 = 2Na[FeS(NO)_2] + 7S$$

Cele două combinații pot reacționa între ele spre a da sarea neagră a lui Z. Roussin:

$$4Na[FeS(NO)_2] + 4Fe(NO)_2S_3 = 2Na[Fe_4S_3(NO)_7] + 2NO + Na_2S_3 + 7S$$

S-au obținut multe săruri de tip Z. Roussin. Compusul de formulă brună $SO_3 \cdot 2NO$ a fost studiat din punct de vedere structural, arătîndu-se final că o grupă N_2O_2 este legată printr-un azot de sulful din grupa SO_3.

Nitrozili metalici. Nitrozilii sînt combinații între un metal și oxidul de azot în concurență eventuală cu oxidul de carbon. Molecula NO se poate coordina fie ca moleculă neutră, fie ca ion NO^+ după pierderea unui electron sau ca ion NO^- după cîștigarea unui electron. Se știe că numai azotul funcționează ca donor de electroni, deci legătura se face prin azot. Faptul că moleculele $Fe(NO)_2(CO)_2$ și $Co(NO)(CO_3)$ sînt volatile, arată că legătura se face cu molecula neutră (W. Hieber — 1952).

Radicalul NO se aseamănă cu ionii de halogeni cînd funcționează ca un radical negativ. Astfel, în complexul $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$ cobaltul este trivalent după cum rezultă și din proprietățile sale diamagnetice Aceasta arată că oxidul de azot a cîștigat un electron.

Există o gamă de compuși intermediari între nitrozilii și carbonilii puri. Nitrozilii $Fe(NO)_4$, $Ru(NO)_5$ se obțin la 45°C din carbonilii respectivi cu oxid de azot sub presiune. Tetracarbonilul solid $[Fe(CO)_4]_3$ se dizolvă în pentacarbonilul lichid $Fe(CO)_5$, și reacționează la 95°C cu monoxidul de azot spre a forma $Fe(CO)_2(NO)_2$ care se topește la 18,5°C și se transformă cu iodul în $Fe(NO)_2I_2$. Se mai cunosc $Co(CO)_3NO$, $Ni(NO)_2$ etc. (A. A. Blanchard — 1937—1940).

Combinații nitrozilice. Compușii nitrozilici au fost priviți fie ca halogenuri ale acidului azotic sau azotos fie ca halogenuri ale unui radical oxiazotat, NO sau NO_2 pînă cînd A. Hantzsch (1909), prin lucrări de criscopie, a arătat caracterul ionic al sulfatului acid de nitrozil. Astăzi spectrul Raman al compușilor nitrozilici diferit de al grupei NO, conductibilitatea soluțiilor, spectrele de raze X au precizat existența

şi caracteristicile ionului NO^+ (J. W. George — 1960). Totodată au fost descoperite reacţii în mediu anhidru cu totul deosebite:

$$2NO^+ + 2I^- = 2NO + I_2$$

$$NO^+ + N_3^- = N_2O + N_2$$

Prima arată că iodura de nitrozil NOI nu se poate obţine (F. Seel l J. Nógrádi — 1951). A doua reacţie este caracteristică pentru ionul NO^+. Se cunosc fluoruri, cloruri, bromuri, percloratul, sulfatul acid, selenatul acid, tetrahalogeno şi hexahalogeno-complecşi de nitrozil.
Oxihalogenurile azotului sînt mai stabile în general decît trihalogenurile (tabelul 92). Momentele de dipol pentru structuri pur covalente sînt foarte

Tabelul 92. **Proprietăţile fizice ale halogenurilor de nitrozil**

Proprietăţi	NOF	NOCl	NOBr
Masa moleculară	49,008	65,465	109,924
Punctul de topire, °C	—132,5	—61,5	—55,5
Punctul de fierbere, °C	—59,9	—5,8	~0
Culoarea în fază gazoasă	incolor	oranj-galben	roşu
Momentul de dipol, D	—	1,830	1,870
Densitatea, g/ml	1,326	1,592	—
Căldura de formare, kcal/mol	—15,8	12,6	19,6

mici. Toate oxihalogenurile azotului reacţionează cu apa producînd acid azotic, azotos, oxid de azot şi acizi halogenaţi.

Fluorura de nitrozil. O. Ruff şi K. Stauber (1905—1908) au obţinut fluorura de nitrozil prin dublu schimb la 200—250°C în tub de platină:

$$NOCl + AgF \rightleftarrows NOF + AgCl$$

Produsul cules trebuie fracţionat la temperatură joasă pentru a nu se descompune. În stare pură se mai obţine încălzind produşii de adiţie $SbF_5 \cdot NOF$, $AsF_5 \cdot NOF$, $NOSbF_6$, $NOAsF_6$ la 320°C cu fluorură de potasiu. Se mai obţine prin dubla descompunere la 300°C dintre fluorura de sodiu şi tetrafluoroboratul de sodiu:

$$NaF + NOBF_4 = NaBF_4 + NOF$$

Ultima combinaţie se obţine din reacţia între trioxidul de diazot şi oxidul tetrafluoroboric concentrate.

Oxidul de azot se combină cu fluorul în vas de policlortrifluoretilenă (A. V. Faloon şi W. B. Kenna — 1951). Este un gaz incolor care fierbe la —59,9°C şi se solidifică la —132,5°C într-o masă albă. Atacă lent sticla şi mai uşor în prezenţa umidităţii. Atacă cu incandescenţă fosforul, arsenul, antimoniul, borul, siliciul, cuprul, plumbul şi aluminiul. Reac-

ţionează cu pentaoxidul de difosfor cu formare de oxitrifluorură de fosfor şi trioxid de diazot. Cu oxidul de fluor reacţionează astfel :

$$NOF + F_2O = O_2 + NF_3$$

Molecula NOF este unghiulară, cu unghiul de 110° şi distanţele N—F = =1,52 Å şi N—O= 1,13 Å. Distanţa N—F este mai mare decît suma razelor pentru o legătură simplă (1,34 Å).

Clorura de nitrozil. H. Davy (1817) a obţinut clorura de nitrozil impură din acid azotic şi o clorură. J. L. Gay-Lussac (1848—1849) a preparat-o din clor şi oxid de azot. A. von Kiss (1923—1924) a arătat rolul dioxidului de azot care accelerează reacţia de formare :

$$2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl \qquad \Delta H = -14 \text{ kcal}$$

$$NO_2Cl + NO \rightleftharpoons NOCl + NO_2$$

Ultima reacţie a fost realizată de E. C. Freiling, H. S. Johnston şi R. A. Jr. Ogg (1952). Clorura de nitrozil este un produs principal al apei regale. A. Lachmann (1900) a obţinut-o tratînd la 0°C difenilnitrozamina cu acid clorhidric gazos :

$$(C_6H_5)_2NNO + HCl = (C_6H_5)_2NH + NOCl$$

Drept metode de preparare se recomandă cea bazată pe reacţia dintre clor şi oxid de azot :

$$2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl \qquad \Delta H = 29 \text{ kcal/mal}$$

Produsul de reacţie se rectifică la presiunea ordinară, deoarece punctul său de fierbere este —6,4°C. Alumina catalizează reacţia (L. J. Beckham, W. A. Fessler, M. A. Kise—1951). Sulfatul acid de nitrozil cristalizat în camerele de plumb poate fi încălzit la 85°C cu clorură de sodiu, cînd se formează clorură de nitrozil :

$$NOHSO_4 + NaCl = NaHSO_4 + NOCl$$

Trecînd un curent de dioxid de azot printr-o coloană de clorură de potasiu în prezenţa urmelor de apă se obţine clorură de nitrozil :

$$2NO_2 + KCl = KNO_3 + NOCl$$

Se prepară şi din azotit de sodiu şi acid clorhidric (Inorganic Syntheses 1953). Clorura de nitrozil este un gaz incolor, care se condensează la —5,8°C într-un lichid roşcat. Din variaţia densităţii cu temperatura urmează că se disociază numai la temperaturi înalte. Cristalele galbene ca lămîia se topesc la—59,9°C. Constanta dielectrică este 22,5 la —27°C. Este o substanţă diamagnetică J. A. A. Ketelaar şi K. J. Palmer (1937) i-a determinat structura prin difracţie de electroni. Distanţa N—O = =1,14 Å este mai scurtă decît legătura dublă conform celor aşteptate pentru ionul $(:N = O:)^+$. Distanţa N — Cl = 1,94 Å (O—Cl = 2,64) reflectă

caracterul parțial ionic al legăturii respective. Unghiul Cl—N—O este 116°. Structura neliniară a fost stabilită cu ajutorul spectrului în infraroșu în care apar trei vibrații fundamentale cerute de această structură (A. G. Pulford și A. Walsh — 1951). Momentul de dipol electric 1,83 D experimental, în raport cu cel calculat pentru legătura pur covalentă (0,3 D) este și el în acord cu caracterul parțial ionic.

Reacțiile clorurii de nitrozil sînt cele ale unui amestec de clor și oxid de azot. Se oxidează la temperaturi moderate în clor și dioxid de azot:

$$2NOCl + O_2 = 2NO_2 + Cl_2$$

Clorura de nitrozil se descopune fotochimic. După G. B. Kistiakowsky randamentul cuantic este doi între 3650—6300 Å:

$$NOCl + h\nu = NOCl^x \quad \text{și}$$

$$NOCl^x + NOCl = 2NO + Cl_2$$

Cu iodul se observă reacția reversibilă în faza gazoasă:

$$2NOCl + I_2 \rightleftarrows 2NO + 2ClI$$

Are o acțiune clorurantă asupra metalelor la rece sau la cald în ordinea: Zn, Hg, Fe, Sn, As, Sb, Bi, Pd, Pb, Ag, Cu, Al etc. Azotații de argint și plumb sînt transformați în cloruri. Unele metale (K, Ag, Cd etc.) reacționează cu clorura de nitrozil formînd cloruri și oxid de azot. Alte metale (Cu, Zn, Al, Fe etc.) formează cloruri care dau cu excesul de clorură de nitrozil produși de adiție. Cu sulful și selenul, clorura de nitrozil reacționează eliberînd oxid de azot și producînd S_2Cl_2 și Se_2Cl_2. Clorurează ușor siliciul:

$$Si + 4ClNO = SiCl_4 + 4NO$$

Clorurează, nitrozează, cloronitrozează, oxidează și diazotează, multe substanțe organice. Clorura de nitrozil reacționează cu diferite combinații în diferite feluri (R. Perrot — 1935):

$$AgClO_4 + ClNO = NOClO_4 + AgCl;$$

$$AgNO_2 + ClNO = AgCl + NO + NO_2$$

Clorura de nitrozil este un bun dizolvant, însă formează adesea compuși de adiție sau de coordinație cu sărurile dizolvate: $HgCl_2 \cdot NOCl$, $CuCl \cdot NOCl$, $FeCl_3 \cdot NOCl$, $AlCl_3 \cdot NOCl$, $SnCl_4 \cdot 2NOCl$, $BCl_3 \cdot NOCl$, $SbCl_5 \cdot NOCl$ care în realitate sînt săruri complexe de tipurile $NO[MCl_3]$, $NO[MCl_4]$, $NO[MCl_6]$.

Studiile cu raze X atestă o structură ionică pentru $NO^+AlCl_4^-$. Reacții de schimb între ^{36}Cl și clorul unor astfel de compuși ($ClNO \cdot AsCl_3$, $ClNO \cdot FeCl_3$, $ClNO \cdot SbCl_5$) indică de asemenea o structură ionică. Electroliza $NO^+FeCl_4^-$ dă oxid de azot la catod și clor la anod. Acțiunea ionizantă a clorurii de nitrozil lichide, pare normală dacă se ține seama de constanta sa dielectrică 19,7 la —10°C (D. B. Burg, D. E. MacKenzie 1952).

S-a studiat sistemul compus din acid azotic și acid clorhidric cunoscut din evul mediu sub numele de apă regală, deoarece dizolvă aurul „regele metalelor". În sistem se formează clorură de nitrozil și probabil diclorură de nitrozil, după reacția:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

Bromura de nitrozil. Aproape toate metodele de preparare a clorurii sînt valabile pentru bromura de nitrozil. Reacția directă se realizează trecînd gazul în brom la $-7°C$ și răcind apoi la $-15°C$.

Bromura de nitrozil este mai instabilă și conține aproape totdeauna un exces de brom sub formă de perbromuri $NOBr_2$, $NOBr_3$ ușor disociabile. Bromura de nitrozil este un lichid brun închis, care fierbe la circa $-8°C$ și se solidifică la $-55,5°C$. Reacțiile sînt asemănătoare clorurii.

Structura este aceeași cu diferențe în distanțe. Astfel, distanța N—Br este 2,14 Å și N—O este 1,15 Å. Suma razelor covalente este 1,88 Å. Apare aici un caracter ionic susținut de momentul de dipol 1,870 D, experimental, care este mare în raport cu cel calculat (0,4 D) pentru o structură covalentă (J. A. A. Ketelaar — 1943).

Percloratul de nitrozil. K. A. Hofmann și A. Zedtwitz (1909) au barbotat vaporii nitroși ($NO+NO_2$), degajați de azotitul de sodiu tratat cu acid azotic 68%, prin acid percloric de concentrație peste 70% obținînd cristale strălucitoare incolore cărora le-au atribuit formula $NOClO_4 \cdot H_2O$. Ulterior s-au obținut anhidre (K. Cruse, B. Drobny, G. Huck și H. Möller — 1950).

Cristalele uscate de anhidridă fosforică la 18°C au densitatea 2,169 și sînt izomorfe cu hidratul $H_2O \cdot ClO_4H$ care are structura $(H_3O)ClO_4$ și cu percloratul de amoniu NH_4ClO_4, ceea ce justifică formula lor $NOClO_4$ (L. J. Klinkenberg — 1937). S-a demonstrat că această combinație este un electrolit binar în nitrometan. Cristalele sînt puternic higroscopice. Se descompun sub 100°C după prima schemă și peste această temperatură, după cea de a doua:

$$4NOClO_4 = 4ClO_2 + 2N_2O_5 + O_2$$

$$4NOClO_4 = 2Cl_2 + 4NO_2 + 6O_2$$

Substanța este un oxidant puternic. Prin electroliză azotul migrează la catod. Căldura sa de formare este $-41,79$ kcal/mol (K. Cruse — 1949).

Sulfatul acid de nitrozil. A fost semnalat în camerele de plumb de N. Clément și Ch. B. Désormes (1806). Se obține după reacția de recuperare a oxizilor de azot în turnul J. L. Gay-Lussac (K. A. Hofmann — 1909):

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2NOHSO_4 + H_2O$$

Reacția de formare poate fi realizată la 0°C și astfel :

$$N_2O_4 + H_2SO_4 = HNO_3 + NOHSO_4$$

$$2N_2O_4 + 2SO_2 + H_2O = 2NOHSO_4 + NO + NO_2$$

Același rezultat se obține între acidul azotic și dioxidul de sulf la 0°C sau între clorura de nitrozil și acid sulfuric concentrat :

$$HNO_3 + SO_2 = NOHSO_4$$

$$NOCl + H_2SO_4 \rightleftarrows NOHSO_4 + HCl$$

Se formează cristale lungi romboedrice, impure, sensibile la umiditate care trec ușor în pirosulfat de nitrozil sau oxid de azot și acid sulfuric :

$$2NOHSO_4 = H_2O + (NO)_2S_2O_7$$

Sulfatul acid de nitrozil se descompune în prezența apei mai ales la ridicarea temperaturii :

$$NOHSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$$

Grupa NO^+ reacționează ca un acid Lewis, iar NO, Cl^- sau HSO_4^- ca o bază.

Reacția de formare a sulfatului acid de nitrozil este în acest sens o reacție acido-bazică. Cu halogenurile alcaline (cu excepția iodurii) sau cu acidul clorhidric se formează halogenurile de nitrozil respective. Acționează oxidant asupra hidrogenului sulfurat, sulfului și dioxidului de sulf :

$$2NOHSO_4 + SO_2 + 2H_2O = 2NO + 3H_2SO_4$$

În camerele de plumb au loc următoarele reacții la care participă sulfatul acid de nitrozil :

$$\left.\begin{array}{l} 2H_2SO_4 + NO + NO_2 \rightleftarrows 2NOHSO_4 + H_2O \\ H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows NOHSO_4 + HNO_3 \end{array}\right\} \text{Reacții secundare}$$

$$2NO_2H + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O$$

$$\left.\begin{array}{l} 2NOHSO_4 + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + NO + NO_2 \\ 2SO_2 + 3/2\ O_2 + 2NO + H_2O = 2NOHSO_4 \\ SO_2 + NO + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO \end{array}\right\} \text{Reacții utile}$$

Sinteza sulfatului acid de nitrozil pornind de la acid azotic și acid sulfuric, hidroliza sulfatului acid de nitrozil în acești compuși precum și formarea reversibilă a clorurii de nitrozil din acid clorhidric și sulfat acid de nitrozil pledează în favoarea constituției sulfatului de nitrozil derivat din condensarea a doi acizi NO(OH) și $(HO)SO_2(OH)$. În acest mod se formează o anhidridă mixtă $ONOSO_2OH$ care conservă radicalul nitrozil, adică nu există o legătură între sulf și azot. K. Crase (1949) a arătat că în acid sulfuric se disociază în NO^+ și HSO_4^-. Formarea sulfatului acid de nitrozil pornind de la acidul hidroxilamin-monosulfonic în care azotul este

puternic legat de sulf este un argument în favoarea formulei nitro: $(NO_2)-SO_3H$ deşi datele crioscopice o contrazic. S-a admis chiar o tautomerie între cele două forme:

$$ONOSO_2(OH) \rightleftarrows (NO_2)SO_2OH$$

Spectrul Raman al cristalelor şi al soluţiilor sulfurice indică prezenţa liniei 2315 cm^{-1} caracteristică pentru cationul NO^+ găsită în alte săruri. Se cunosc şi alţi compuşi de tipul celor de mai sus: $(NO)_2\ SeO_4$, $NOHSeO_4$, $NOReO_4$, NOSCN etc. (J. R. Partington şi A. L. Whymers — 1949).

Acidul hidroazotos (Acidul nitroxilic). Se cunosc sărurile a doi acizi ce pot fi descrişi prin formula $NO \cdot nH_2O$. Primul acid a fost numit nitroxilic, întrucît anionul său conţine grupa NO_2. A fost studiat de E. B. Maxted (1917) şi de E. Zintl şi O. Kohn (1928). Oxidul de azot nu este anhidrida acidului hidroazotos.

Se cunoaşte numai sarea de sodiu anhidră preparată în mediu anhidru pe baza reacţiei:

$$NaNO_2 + Na = Na_2NO_2$$

Soluţiile celor două substanţe în amoniac lichid în stare diluată şi dacă se poate în absenţa aerului, reacţionează formînd un precipitat galben închis de formulă Na_2NO_2 (E. B. Maxted — 1917). Electroliza unei soluţii anhidre a azotitului unui metal alcalin în amoniac lichid, furnizează hidroazotit la catod:

$$NaNO_2 \rightleftarrows Na^+ + NO_2^- \qquad Na^+ + NaNO_2 + e = Na_2NO_2$$

Sarea de sodiu este atacată cu explozie, de aer, oxigen, umiditate şi anhidridă carbonică. Explodează la încălzire la 100—130°C. Prin descompunere formează oxid de disodiu, azotit, azotat şi oxigen molecular. Se manipulează mai uşor în vid. Este greu de studiat fiindcă unii dizolvanţi o descompun (apă, alcool, acetonă, cloroform) iar alţii nu o dizolvă (amoniac lichid, hidrocarburi etc.). O soluţie eterică de iod o transformă astfel:

$$Na_2NO_2 + 1/2\ I_2 = NaI + NaNO_2$$

Avînd un număr impar de electroni este paramagnetic, deci sarea de sodiu are caracterul unui radical liber. W. Klemm şi H. Pauli (1951) au determinat susceptibilitatea sării arătînd că este slab paramagnetică, ceea ce corespunde formulei $Na_4N_2O_4$. Creşterea temperaturii măreşte procentul de monomer.

S-a descris o sare $Na_2N_2O_3$ sau $Na_2O \cdot 2NO$ numită incorect hiponitrat. Aceasta ar deriva de la acidul $H_2O \cdot 2NO$ sau $H_2N_2O_3$ numit acid nitrohidroxilamic. Se cunosc şi săruri de Ba, Pb, Cd, Ag, Hg. Aceste săruri se oxidează uşor şi se reduc uşor.

Trioxidul de diazot. A fost preparat de P. L. Dulong (1816) din oxid de azot și dioxid sau din oxigen și oxid de azot :

$$N_2O_4 + 2NO = 2N_2O_3$$

A fost preparat și de E. Peligot (1841), C. F. Rammelsberg (1872) și alții (I. R. Beattie — 1963).

Preparare. Se obține din produșii gazoși degajați de acidul azotic (d^4_{15} = 1,16—1,20) tratat cu cupru, anhidridă arsenoasă, amidon, zahăr :

$$2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

În cantități stoechiometrice apa descompune dioxidul de azot lichid la —20°C și sulfatul acid de nitrozil :

$$2N_2O_4 + H_2O = 2HNO_3 + N_2O_3$$

$$2NOHSO_4 + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + N_2O_3$$

Trioxidul de diazot se formează prin acțiunea scînteilor electrice asupra aerului lichid. Se formează și prin condensarea unui amestec echimolecular de oxid și dioxid de azot. La acidularea soluției unui azotit alcalin se formează acid azotos care se descompune în trioxid de diazot și apă :

$$2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2HNO_2$$

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

Trioxidul de diazot se separă de alți oxizi care se mai formează în reacțiile de mai sus, răcind amestecul la aproximativ —30°C, cînd trioxidul de diazot se condensează sub forma unui lichid albastru-indigo închis.

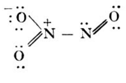
Proprietăți fizice. Anhidrida azotoasă este cunoscută ca un corp solid albastru-indigo, disociat deja în stare lichidă și disociat puternic în stare gazoasă :

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$$

Amestecul în echilibru conține la 25°C numai 10% N_2O_3 și 90% ($NO + NO_2$). Prin răcire cele două gaze se combină din nou. Căldura de reacție este —9,6 kcal/mol, iar energia liberă de reacție este —0,44 kcal/mol (la 25°C), dar aceasta crește mult la temeperatură mai joasă. Este foarte instabil, ceea ce explică constantele fizice discordante. Densitatea sa este 1,782 la —195°C. Lichidul se solidifică la —103°C și fierbe la 3,5°C.

La temperatură joasă constă din molecule N_4O_6. Dizolvat în acid acetic posedă mase moleculare determinate crioscopic între cele corespunzătoare formulelor N_2O_3 și N_4O_6. În stare lichidă este diamagnetic.

Trioxidul de diazot cristalizează în sistemul tetragonal. Structura sa este dezordonată (T. B. Reed și W. N. Lipscomb — 1953). S-a sugerat o structură electronică asemănătoare cu aceea a N_2O_4



Anhidrida azotoasă uscată pe anhidridă fosforică emite vapori coloraţi în roşu, în care o mică porţiune de gaz este disociată în oxid de azot şi de diazot. Anhidrida azotoasă, eventual sub presiune, se combină parţial cu apa cu descompunere lentă şi cu o culoare verde datorită anhidridei libere :

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$$

Miscibilitatea lichidelor este reciprocă şi limitată. Amestecul de vapori nitroşi (oxid de azot şi dioxid de azot amestecate cu oxigen) au fost amplu studiate în legătură cu polemica dacă există sau nu anhidridă azotică în acest amestec. S-a studiat creşterea volumului la amestecul oxizilor de azot şi a dioxidului, contracţia volumului la oxidarea oxidului de azot (E. Abel şi J. Proisl — 1929). Echilibrul:

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 \qquad \Delta H = 9600 \text{ cal}$$

depinde de presiune şi temperatură. Procentul de molecule disociate creşte cu scăderea temperaturii şi creşte cu presiunea. La presiunea de o atmosferă şi la 25°C, 10,5% din molecule sînt nedisociate.

Considerînd trioxidul de diazot N_2O_3 ca o anhidridă a fost formulat sub forma ON—O—NO însă pentru a interpreta culoarea i s-a dat o formulă asimetrică $O_2N—NO$. S-a admis o legătură dublă între atomii de azot cu unele legături coordinative între azot şi oxigen. Din spectre Raman, în infraroşu şi ultraviolete s-a scos în evidenţă identitatea atomilor de azot în moleculele N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4. Făcînd reacţii de schimb izotopic între moleculele ^{14}NO şi gazul marcat $^{14}NO_2 + {}^{15}NO_2$, Liefer (1950) constată un schimb rapid, ceea ce se interpretează prin prima din cele două reacţii următoare şi exclude pe cea de a doua cu legătura puternică azot-azot :

$$^{14}NO + {}^{15}NO_2 \rightleftarrows {}^{14}NO - O - {}^{15}NO \rightleftarrows {}^{14}NO_2 + {}^{15}NO$$

$$^{14}NO + {}^{15}NO_2 \rightleftarrows {}^{14}NO - {}^{15}NO_2$$

Totuşi reacţia lui G. Lunge impune legătura azot-azot :

$$ON - NO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + N \equiv N - O$$

care, prin analogie cu anhidrida azotică se explică prin structura ionică $(NO)^+ (NO_2)^-$. S-a pus în evidenţă şi ionul $(N_2O_3)^+$ care ar fi $(NO)^+ NO_2$ sau $(NO_2)^+ NO$ (J. D. S. Goulden, C. K. Ingold şi D. J. Millen — 1950).

Proprietăţi chimice. Amestecul de gaze la temperatura obişnuită conţine un mare procent de anhidridă şi cu apa formează acid azotos :

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Acesta se descompune însă în acid azotic eliberînd oxid de azot :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Hidroxizii alcalini absorb amestecul de gaze formîndu-se azotit:

$$N_2O_3(NO + NO_2) + 2OH^- = 2NO_2^- + H_2O$$

În stare lichidă acţionează rapid asupra hidroxizilor alcalini, formînd azotit. Anhidrida azotoasă se combină cu oxigenul începînd de la —100°C, însă reacţia este lentă. Trioxidul de diazot N_2O_3 ($NO + NO_2$) reacţionează aproape cantitativ cu acidul sulfuric spre a forma sulfat acid de nitrozil:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O$$

Cu ozonul reacţia este rapidă formîndu-se o flacără albastră datorită probabil oxidului superior NO_3. Este redus de dioxid de sulf în aer sau oxigen la oxid de diazot, ceea ce implică o legătură între atomii de azot. Cu anhidrida sulfurică formează compuşi de adiţie $5SO_3 \cdot 3N_2O_3$, $3SO_3 \cdot N_2O_3$.

Recunoaştere şi determinare. Moleculele de anhidridă intacte se absorb în H_2SO_4 66°Bé. Este absorbit şi dioxidul, deci se determină suma $N_2O_3 + N_2O_4$:

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2(NO)(HSO_4) + H_2O$$

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows (NO)(HSO_4) + HNO_3$$

Oxidul de azot neabsorbit se determină cu permanganat în soluţie sulfurică la 40°C. Lichidele sulfurice tratate tot cu permanganat sînt trecute în azotometru. Un calcul poate defini raportul componenţilor (A. Sanfourche — 1924).

Acidul azotos. K. W. Scheele a semnalat în anul 1774 acidul azotos în apele de spălare a gazelor produse la pirogenarea azotatului de potasiu. J. J. Berzelius i-a stabilit definitiv existenţa. J. L. Gay-Lussac, P. L. Dulong şi E. M. Peligot l-au studiat.

Preparare. Anhidrida azotoasă reacţionează reversibil cu apa la 0°C formînd acid azotos, care se transformă cu timpul şi în soluţii concentrate în acid azotic:

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$$

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad K = 39{,}6\ (30°C)$$

Cinetica ultimei reacţii a fost studiată de E. Abel (1930; 1949). Aceasta este o reacţie de disproporţionare.

În industrie se folosesc gazele de la oxidarea amoniacului de cap sau de coadă, care sînt reţinute în soluţii de carbonat de sodiu pentru a prepara azotiţi destinaţi sintezei coloranţilor. Se poate utiliza şi reacţia azotitului de bariu cu acid sulfuric:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_2$$

O soluţie apoasă de acid azotos se obţine şi prin reacţiile:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$

$$AgNO_2 + HCl = HNO_2 + AgCl$$

Acidul azotic poate fi redus de oxidul de azot, electrolitic (cu catod de cupru și argint), de hidrogen și sub acțiunea luminii :

$$2NO + HNO_3 + H_2O \rightleftarrows 3HNO_2$$

Azotații sînt reduși la temperatură înaltă de Fe, Zn, Pb, Cu, C, Co, formiați, sulfuri, sulfați, acid fosforos etc. :

$$MNO_3 + Pb \overset{420°C}{=} PbO + MNO_2$$

Se poate utiliza și dioxidul de sulf în prezența oxidului de calciu :

$$NaNO_3 + SO_2 + CaO = CaSO_4 + NaNO_2$$

Azotiții obținuți se purifică prin cristalizare. O serie de compuși care conțin azot pot fi oxidați la oxid de azot, care în condiții favorabile furnizează acid azotos. Se poate oxida azotul, amoniacul. Amoniacul în contact cu catalizatorii sau electrolitic în mediu alcalin conduce la acid azotos. Practic se folosește amestecul oxizilor $NO + NO_2$ sau mai bine anhidrida, cînd se prepară acidul pur sau se toarnă progresiv o soluție concentrată de sulfat de aluminiu la o soluție saturată de azotit de sodiu (A. Chrètien și J. Longi – 1945).

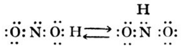
Poprietăți fizice și chimice. Problema structurii acidului azotos este controversată. După Truter, ionul azotos este simetric și unghiular cu $\widehat{O-N-O}=132{,}48°$ și distanțe interatomice de 1,139 Å în azotiți. Structura grupei nitro NO_2 asemănătoare cu ionul azotit este de asemenea controversată, simetrică și nesimetrică (N. W. Grégory și E. N. Lassettre – 1947). Crioscopic și conductometric azotiții și acidul azotos par neasociați. Prin studii de putere refringentă J. W. Bruhl (1898) admite existența în soluție a acidului ortoazotos $N(OH)_3$. Deci azotiții obișnuiți ar fi metaazotiți cu o hidratare inferioară și azotiții bazici $M(NO_2)_2 \cdot MO$ ar deriva de la un acid piroazotos $[2N(OH)_3 - H_2O = N_2O(OH)_4]$.

Faptul că soluțiile de azotit nu acționează oxidant ca acidul arată că oxidarea nu se datorește anionului NO_2^-. S-a admis că acțiunea oxidantă este datorită moleculelor neionizate HNO_2, sau că în săruri anionul diferă de cel din acid sau că dacă sînt aceiași, atunci oxidarea se datorește anhidridei azotoase :

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

S-a admis de asemenea o tautomerie între o formă normală, hidroxi $O = N - OH$ inactivă și una nitro $O_2N - H$, oxidantă :

$$O=N-O-H \rightleftarrows O_2N-H$$



În soluție acidă predomină forma nitro, în soluție apoasă de azotit forma hidroxi. Măsurători de conductibilitate pledează pentru forma hidroxi.

Azotitul de mercur (I) se comportă ca o sare, deși mercurul are afinitate pentru azot și ar putea da o sare neionizată. Un azotit formează cu un alcool un ester volatil, insolubil, care la reducere formează alcool și amoniac, ceea ce înseamnă că hidrocarbura nu este legată de azot ci de oxigen $O = N - OR$:

$$C_2H_5OH + HNO_2 = C_2H_5O-N = O + H_2O$$

Azotitul de argint reacționează cu iodura de metil spre a da nitrometan O_2N-CH_3 care redus formează amină, ceea ce dovedește că atomul de carbon este legat de azot.

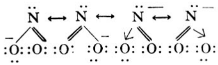
Ionul azotit se poate coordina fie prin azot, fie prin oxigen. A. Werner (1907) a preparat combinații complexe care conțin anionii monovalenți izomeri $-O-N=O$ și $-NO_2$. Nitritocomplecșii de exemplu, $X[Co\,en_2\,(O-N=O)_2]$ sînt galben deschis, iar nitrocomplecșii de exemplu, $X[Co\,en_2\,(NO_2)_2]$ sînt roșii cărămizii. Adică este vorba de o izomerie nitro ($M:NO_2$) și nitrito ($M:ONO$). În general nitrito-complecșii trec în nitro-complecși la ședere (B. Adell — 1950).

Proprietățile magnetice ale azotiților sînt în acord cu formula $O = N - OH$, pe cînd cele ale azotitului de argint îl apropie de un nitroderivat (P. Pascal — 1898).

Rezultatele spectrelor Raman și de raze X arată că în azotitul de sodiu ionul nitrit are o configurație triunghiulară :



Au fost date și alte valori (G. B. Carpenter — 1952). Tăria legături N—O este intermediară între cea a unei legături duble și simple. Structura poate fi intrepretată ca o rezonanță între tipurile :



Această rezonanță explică formarea unui amestec de ester azotos și nitrit la acțiunea CH_3I sau a $(CH_3)_2SO_4$ asupra unui azotit metalic :

$$(CH_3)_2SO_4 + NaNO_2 = NaCH_3SO_4 + \begin{cases} CH_3 - O - N = O \\ CH_3 - N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \end{cases}$$

Ionii, esterii și acidul au prin urmare formulele posibile (H. Burgarth —1926):

$$(O = N \rightarrow O)^- \qquad O = N - O - R \quad \text{și} \quad O = N - OH$$

$$(O = N)^- \qquad (O = N - R) \qquad (O = N - H)$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$O \qquad\qquad O \qquad\qquad O$$

Caracterul de acid slab este pus în evidență prin căldura de neutralizare a soluțiilor:

$$HNO_2 + NaOH = NaNO_2 + H_2O \qquad \Delta H = 11{,}1 \text{ kcal}$$

Soluțiile respective sînt conductibile. Este un acid mai puternic decît acidul acetic. Echilibrul:

$$HNO_2 \rightleftarrows NO_2^- + H^+ \qquad K = 6 \cdot 10^{-4} \ (0°C)$$

este deplasat spre stînga. Faptul că este un acid relativ slab explică reacția ușor alcalină a soluțiilor datorită hidrolizei sărurilor:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$$

Existența unor săruri bazice cu metale grele și ușurința cu care ionul azotit cu care se coordinează pentru a da complecși stabili, se explică în același mod adică prin faptul că este un acid slab.

E. Abel și E. Neusser (1929) au dovedit cu ajutorul spectrelor de absorbție că în soluție există molecule HNO_2 nedisociate. Faptul că acidul este slab înseamnă că în general, sărurile bazelor slabe nu se formează.

Acidul azotos nu a putut fi izolat nici în soluție în stare pură. Este foarte reactiv și foarte instabil. Soluțiile sale sînt stabile sub temperatura de 5°C. Este deplasat din sărurile sale de acizi slabi. Acționează ca oxidant și ca reducător. Este un acid slab care formează săruri relativ stabile. Potențialul normal de oxido-reducere în mediu bazic este:

$$NO_2^- + 2HO^- = NO_3^- + H_2O + 2e \qquad E_0 = -\,0{,}01 \text{ V}$$

iar în mediu acid:

$$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2e \qquad E_0 = -\,0{,}94 \text{ V}$$

$$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e \qquad E_0 = -1{,}00 \text{ V}$$

$$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4e \qquad E_0 = -1{,}288 \text{ V}$$

Soluțiile acidului pur sînt cu atît mai instabile cu cît crește concentrația și temperatura:

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad \Delta H = -18{,}4 \text{ kcal}$$

În decursul timpului reacția a fost privită de ordinul întîi, doi, trei și chiar patru. S-a observat că este o reacție autocatalitică, accelerată de o serie

de săruri ale metalelor din familia fierului, de cupru, de ioni (Cl^-, NO_3^-, ClO_3^- etc.). Acest echilibru determină comportarea azotiților în soluție, hidroliza lor. Oxidul de azot se degajă și soluția devine alcalină. iÎn aer, acidul liber se oxidează lent. În aer, azotiții trec în azotați (G. Lunge):

$$3KNO_2 + H_2O = KNO_3 + 2NO + 2KOH$$

E. Abel, H. Schmid (1928) împreună cu S. Babad (1930) au arătat că descompunerea acidului azotos poate fi descrisă cinetic de următoarele procese:

$$4HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \quad (1)$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + NO_3^- + H^+ \quad (2)$$

$$HNO_2 + H^- + NO_3^- \rightleftarrows N_2O_4 + H_2O \quad (3)$$

$$N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \rightleftarrows 4HNO_2 \quad (4)$$

Reacția (2) este foarte lentă, (3) relativ lentă, (4) și (1) inverse și rapide. Descompunerea acidului azotos poate fi accelerată fotochimic de lumina unui bec cu filament de wolfram (4725—8500 Å) fără ca legea echivalenței a lui A. Einstein să se aplice.

Acidul azotos se comportă ca și sărurile, ca oxidant și reducător. Comportarea depinde de sistemul antagonist, de concentrația ionilor de hidrogen și temperatură.

Ca oxidant, acidul azotos se poate transforma în oxizi inferiori, azot și uneori chiar în hidroxilamină și amoniac. Astfel acidul azotos oxidează amoniacul reducîndu-se la azot:

$$NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Acidul azotos poate fi redus electrolitic și de diferite amalgame. Hidrogenul în stare născîndă reduce acidul azotos și azotiții:

$$NaNO_2 + Zn + 5NaOH + 6H_2O = NH_4OH + 3Na_2\,[Zn(OH)_4]$$

În mediu acid oxidează acidul iodhidric sau iodurile:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf, acid sulfuros și tiosulfuric:

$$6HNO_2 + 2H_2S = 3N_2O + 2H_2SO_3 + 3H_2O$$

$$2HNO_2 + 2H_2S = N_2O + 2S + 3H_2O$$

$$S + H_2SO_3 = H_2S_2O_3$$

În exces de hidrogen sulfurat se formează hidroxilamină și amoniac:

$$HNO_2 + 2H_2S = NH_2OH + 2S + H_2O$$

$$HNO_2 + 3H_2S = NH_3 + 3S + 2H_2O$$

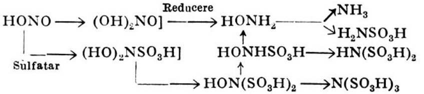
În mediu puternic alcalin se formează numai amoniac și tiosulfat :

$$2HNO_2 + 4H_2S = H_2S_2O_3 + S_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Acidul azotos reacționează cu acidul azothidric conform reacției :

$$HN_3 + HNO_2 = N_2O + N_2 + H_2O$$

Reacția azotiților cu sulfiții acizi a fost studiată de F. Raschig (1924) de H. Sisler și L.F. Audrieth (1938) etc. Aceasta poate fi rezumată în schema :



Acidul arsenos este oxidat de acidul azotos la acid arsenic :

$$H_3AsO_3 + 2HNO_2 = H_3AsO_4 + 2NO + H_2O$$

Sărurile de fier (II), de mangan (II), hexacianoferații (II) sînt oxidate în mediu acid și hidroxizii respectivi în mediu alcalin, la cald. Azotul din azotiți trece în oxid de azot în mediu acid, în oxid de diazot și amoniac în mediu neutru sau slab alcalin și în amoniac în mediu alcalin :

$$Fe^{2+} + HNO_2 + H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O$$

Acidul azotos reacționează cu clorura de staniu (II) și de titan (III). Toți compușii care conțin grupa NH_2 (amoniac, amine, amide, hidroxilamina, acizii amidosulfonici etc.) se diazotează și apoi degajă azot :

$$C_6H_5NH_2 + HNO_2 + HCl = [C_6H_5N_2]Cl + 2H_2O$$

Hidroxilamina se oxidează la oxid de diazot :

$$HO-NH_2 + HNO_2 = N_2O + 2H_2O$$

Acidul amidosulfonic sau sulfamic H_2NSO_3H se oxidează cu formare cantitativă de azot (R.C. Brasted 1946–1953) :

$$H_2N-SO_3H + HNO_2 = N_2 + H_2SO_4 + H_2O$$

Cu acidul azotos ureea se descompune în dioxid de carbon și azot :

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

Acțiunea oxidantă a acidului azotos în chimia organică este foarte importantă (Hart — 1951).

Acționînd ca reducător, acidul azotos se transformă în acid azotic. Oxigenul oxidează acidul azotos și nu oxidează azotiții, ceea ce înseamnă că nu oxidează direct ionul NO_2^-. E. Abel (1949) propune mecanismul :

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2$$

Prima reacție determină viteza de reacție. Mediul de acid azotic mărește viteza de reacție. Ozonul și apa oxigenată oxidează și ele acidul azotos :

$$H_2O_2 + HNO_2 = NO_3^- + H_2O + H^+$$

Clorul, bromul și iodul oxidează de asemenea acidul azotos. Iodul topit atacă azotiții la cald. În soluție, viteza reacției cu iodul este cea mai lentă. Viteza ei a fost studiată de R. Durrant, R.O. Griffith și A. Mac Keowne (1931):

$$NO_2^- + I_2 + H_2O = NO_3^- + 2I^- + 2H^+$$

Acidul cloric, bromic la rece și acidul iodic la cald sînt reduși de acidul azotos la hidracid :

$$3HNO_2 + HClO_3 = HCl + 3HNO_3$$

Cinetica acestor reacții nu este simplă. Ea sa fost studiată de A. Kurtenacker (1914—1920). În cazul acidului iodic, reacția se pare că decurge prin intermediul ionului hipoiodos :

$$IO_3^- + 2NO_2^- = IO^- + 2NO_3^-$$

$$2IO^- + NO_2^- + 2H^+ = I_2 + NO_3^- + H_2O$$

Acidul azotos este oxidat în mediu acid de permanganatul de potasiu :

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

Este de asemenea oxidat de dicromați în mediu acid :

$$K_2Cr_2O_7 + 3HNO_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3HNO_3 + 4H_2O$$

O reacție asemănătoare este cea cu dioxid de plumb în mediu acid :

$$PbO_2 + HNO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + HNO_3 + H_2O$$

Oxidarea acidului azotos cu bromat de argint este de interes analitic :

$$Ag^+ + BrO_3^- + 3HNO_2 + 3H_2O = 3H_3O^+ + 3NO_3^- + AgBr$$

Sărurile de mercur (II) de aur trivalent, de ceriu (IV), dioxidul de plumb, de mangan și tetraoxidul de osmiu oxidează acidul azotos.

Razele X oxidează azotiţii. H. Fricke şi E. Y. Hart (1935) admit că oxidarea are loc prin intermediul moleculelor de apă activate :

$$NO_2^- + H_2O^x = NO_3^- + H_2$$

Soluţiile apoase de acid azotos conţin puţină anhidridă liberă ca şi acidul carbonic, fapt evidenţiat prin culoarea albastră a soluţiilor mai concentrate :

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

Azotiţii. Sărurile acidului azotos se numesc azotiţi MNO_2. Se cunosc azotiţi ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase precum şi alţi azotiţi greu solubili ca azotitul de argint sau de mercur monovalent. Elementele grele divalente dau azotiţi bazici deşi s-au preparat azotiţi neutri de zinc şi cadmiu. Cele trivalente (Fe, Cr, Al) dau azotiţi stabili.

Pentru prepararea sărurilor se tratează sarea de bariu cu un sulfat şi sarea de argint cu o clorură, se filtrează şi rezultă o soluţie a azotitului corespunzător. Poate fi realizat şi dublul schimb :

$$2NaNO_2 + BaCl_2 \rightleftarrows Ba(NO_2)_2 + 2NaCl$$

Cele două săruri rezultate se separă prin cristalizare în ordinea clorură de sodiu, azotit de bariu. Se mai poate utiliza drept metodă de preparare, reducerea azotaţilor şi reacţia unui amestec de oxid de azot şi dioxid de azot cu hidroxizii metalici (NaOH, KOH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$). În cazul sărurilor de sodiu şi potasiu nu este necesar un agent reducător, întrucît aceştia se descompun termic, conform reacţiei :

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

Ca agenţi reducători se utilizează cocsul, fierul, pirita, sulfura de fier (II), oxidul de fier (II), dioxidul de sulf, sulful, oxidul de carbon, plumbul :

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$$

Azotiţii au o culoare slab gălbuie şi se cristalizează foarte greu. Cei ai metalelor alcaline sînt anhidri, cei ai metalelor alcalino-pămîntoase cristalizează cu o moleculă de apă sau mai mult. Sînt în general solubili în apă şi higroscopici. Azotitul de argint este cel mai insolubil. Cei ai metalelor nobile cristalizează în general ca săruri anhidre.

Prin încălzire se descompun într-un mod complicat, rezultînd oxid, dioxid, azotat şi azot. Azotitul de amoniu conţine amoniac şi azotit, două grupe reactive antagoniste. În stare uscată se descompune sub acţiunea temperaturii, uneori cu explozie :

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = 71{,}8 \text{ kcal}$$

În soluţie hidrolizează conform reacţiei :

$$NH_4NO_2 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_2$$

Azotiţii metalelor alcaline se topesc fără descompunere.

Azotiţii nu sînt stabili în soluţie apoasă, deoarece se oxidează cu oxigenul din aer la azotaţii corespunzători. De exemplu, azotitul de argint galben se înnegreşte din cauza argintului rezultat prin descompunere, reacţie consecutivă reducerii sării de către acidul azotos rezultat prin hidroliză :

$$2AgNO_2 = NO_3^- + Ag^+ + Ag + NO$$

Azotiţii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase hidrolizează în soluţie, aceasta devenind alcalină :

$$3MNO_2 + H_2O = MNO_3 + 2NO + 2MOH$$

Azotiţii de argint şi mercur se descompun cu separarea metalului :

$$2MNO_2 = MNO_3 + M + NO$$

Azotiţii se unesc între ei pentru a da săruri duble, cu stabilitatea care poate atinge pe cea a combinaţiilor complexe. Ca săruri duble se citează : $AgNO_2 \cdot MNO_2$, $Hg(NO_2)_2 \cdot 2MNO_2$, $Pb(NO_2)_2 \cdot 2MNO_2$ care pot fi formulate şi ca ioni complecşi $[Ag(NO_2)_2]^-$, $[Hg(NO_2)_4]^{2-}$, $[Cd(NO_2)_4]^{2-}$, $[Cu(NO_2)_3]^-$, $[Pb(NO_2)_4]^{2-}$ etc.

Se cunosc şi azotiţi tripli, de exemplu : $Fe(NO_2)_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2$ sau $PbK_2\,[Fe(NO_2)_6]$. Unul dintre cei mai stabili compuşi complecşi este : $K_3\,[Co(NO_2)_6] \cdot 1{,}5\ H_2O$.

Prin topirea sodiului cu azotit de sodiu la 200°C în creuzet de niche se pare că V. Gutmann şi A. Klemenc (1950) ar fi obţinut un ortoazotit Na_3NO_3 derivat de la acidul ortoazotos $N(OH)_3$.

P r o p r i e t ă ţ i f i z i o l o g i c e. Azotiţii au gust sărat şi sînt toxici. Azotitul de sodiu este un vaso-dilatator, utilizat contra anghinei pectorale şi a astmei în doză de 0,03—0,12 g, de mai multe ori pe zi. Azotitul de amil se comportă analog şi se recomandă contra hipertensiunii, însă organismul se obişnuieşte în curînd. Esterul etilic serveşte ca antispasmodic şi diuretic.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Reacţiile de culoare ale acidului azotos şi ale azotiţilor se datoresc puterii lui oxidante, reducătoare, diazotante sau instabilităţii sale.

Pune iodul în libertate din ioduri în mediu acid şi colorează soluţia amidonată în albastru :

$$2HI + 2HNO_2 = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Cu sulfatul de fier (II) în mediu de acid sulfuric diluat formează un inel brun. Cu hexacianoferat (II) în soluţie acetică şi diluată formează o culoare galbenă-verde închis.

O serie de reacţii se bazează pe procese de diazotare. Astfel colorează în galben *m*-fenilen-diamina în doze de 10^{-7} g. Un amestec de acid sulfanilic şi de α-naftilamină formează cu azotiţii o coloraţie roz (reactiv P.

Griess 1878—1879). Cu difenilamina formează o colorație albastră ca și acidul azotic (V. Hovorka și L. Divis — 1949).

Se poate doza volumetric agitînd azotitul cu permanganat de potasiu într-un vas închis și dozînd excesul de permanganat pentru a evita faptul că reacția este lentă. Poate fi redus la amoniac de aliajul Dewarda ca și azotații. Din amestecul de azotiți și azotați, primii se distrug cu acid sulfamic, azotul degajat se dozează și apoi se dozează azotații.

Întrebuințări. Azotitul de sodiu se utilizează în industria chimică în special pentru fabricarea coloranților. Unii azotiți se utilizează în medicină.

Acidul peroxiazotos. K. Gleu (1929—1935) l-a pus în evidență tratînd un azotit alcalin cu apă oxigenată. Trecînd un curent de ozon printr-o soluție de azidă de sodiu apare o culoare galbenă, apoi oranj, care dispare la exces de ozon. În lichidul alcalin se găsește azotit și azotat. Soluțiile oranj se stabilizează cu hidroxizi alcalini. Ele degajă oxigen spontan sau la cald și un amestec în volume egale de azot și oxid de diazot. Se admite că în soluție există acidul peroxoazotos $O{=}N{-}O{-}O{-}H$. Aceeași colorație se obține tratînd acidul azotos sau oxidul și dioxidul de azot cu apa oxigenată. Un argument în favoarea concluziei este inițierea de către soluție a unei hidroxilări și a unei nitrări a benzenului, ceea ce indică scindarea homolitică în NO_2 și OH (E. Halfpermy și P. L. Robinson — 1952).

Dioxidul de azot. Vaporii nitroși colorați în roșu au fost cunoscuți de alchimiști. A fost caracterizat de J. Priestley (1777). Natura vaporilor nitroși a fost stabilită de J. L. Gay-Lussac și alții în jurul anului 1816. Au fost numiți acid hipoazotic. H. St. Claire Deville și L. J. Troost au observat intensificarea culorii și scăderea densității cu ridicarea temperaturii. Din cauza rapidității și reversibilității reacției :

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

și din cauza faptului că la temperatura obișnuită și presiunea obișnuită există cantități apreciabile din fiecare specie, acești oxizi se studiază împreună.

Preparare. Oxigenul sau aerul oxidează oxidul de azot la dioxid cînd sînt uscate. Gazele se condensează la —15° sau —20°C :

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad \Delta H = -2 \cdot 13{,}6 \text{ kcal}$$

Se poate descompune termic acidul azotic sau azotatul de plumb uscat cu grijă în prezența nisipului calcinat :

$$Pb(NO_3)_2 = Pb + O_2 + 2NO_2$$

Azotatul de argint se descompune termic în mod analog :

$$2AgNO_3 = 2NO_2 + 2Ag + O_2$$

Azotatul de calciu poate fi descompus termic în curent de aer la 500—650°C.

Acidul azotic poate fi redus cu dioxid de sulf, cu un azotit alcalin sau cu cupru metalic:

$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + N_2O_4$$

$$2HNO_3 + MNO_2 = MNO_3 + H_2O + N_2O_4$$

$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- = Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$

Acidul azotic poate fi redus cu anhidridă arsenoasă, amidon, formaldehidă, trioximetilenă, sulf. Se obţine dioxid impurificat cu anhidridă azotoasă. Barbotînd oxigen prin lichidul condensat, anhidrida azotoasă se transformă în dioxid. Sulfatul de nitrozil acţionează asupra azotaţilor (G i r a r d şi P a b s t) sau amestecul sulfonitric asupra anhidridei arsenoase:

$$MNO_3 + NOHSO_4 = MHSO_4 + N_2O_4$$

$$8HNO_3 + As_4O_6 = 2As_2O_5 + 4N_2O_4 + 4H_2O$$

Se poate obţine şi prin deshidratarea acidului azotic fumans 94% cu pentaoxid de difosfor. Pentaoxidul de diazot se descompune în dioxid la 200°C. Se condensează dioxidul de azot într-un vas răcit cu un amestec de gheaţă şi sare sau cu zăpadă carbonică (L. H a c k s p i e l şi J. B e s s o n — 1947) (fig. 190). O fracţiune de condensare a dioxidului de azot bine oxidat urmat de cristalizări furnizează un produs absolut pur (L. H a c k s p i e l şi J. B e s s o n — 1949). Iodul oxidează azotitul de argint conform reacţiei:

$$AgNO_2 + 1/2\ I_2 = AgI + NO_2$$

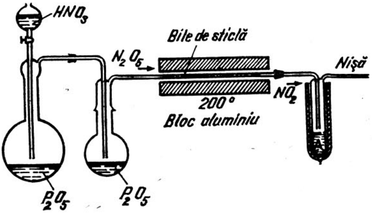


Fig. 190

În industrie se fabrică în cantităţi mari prin oxidarea catalitică a amoniacului în vederea fabricării acidului azotic.

Proprietăţi fizice. Dioxidul de azot se descompune în oxid de azot şi oxigen peste 150°C şi sub această temperatură începe să se polimerizeze în tetraoxid de diazot. În stare solidă există numai tetraoxid de diazot.

În condiţii moderate de temperatură şi presiune este un lichid foarte volatil şi uşor solidificabil. La $-10°C$ vaporii săi sînt coloraţi în galben şi devin roşii-bruni la 150°C, apoi culoarea scade întrucît după depolimerizare urmează descompunerea. Energia liberă de reacţie la 25°C este $\Delta G = -1{,}15$ kcal/mol, iar la 45°C numai $-0{,}25$ kcal/mol. Aceasta

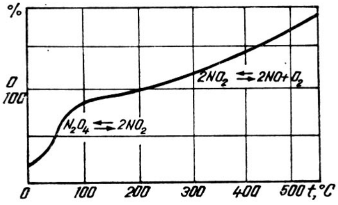


Fig. 191

Tabelul 93. **Disocierea N_2O_4**

Temperatura °C	Disocierea %
27	20
40	30
60	52
80	76
100	89
120	95,5
140	100

explică instabilitatea tetraoxidului de diazot la temperatură mai înaltă. Variaţia densităţii relevă echilibrele :

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad \Delta H = 14{,}7 \text{ kcal} \qquad 2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

Variaţia termică a celor două echilibre este dată în fig. 191 (F. H. Verhoek şi F. Daniels — 1931). Constanta de echilibru observată

$$K = \frac{p_{NO}\, p_{O_2}^{1/2}}{p_{NO_2}}$$

la 500°K este $8 \cdot 10^{-3}$ şi la 900°K este 3,870. Procentele de molecule N_2O_4 disociate în NO_2 pentru diferite temperaturi la presiunea de o atmosferă sînt indicate în tabelul 93.

Numărul benzilor în spectrul de absorbţie creşte cu temperatura. Două benzi din infraroşu (la 15,6 şi 6,17 μ) au structură de dublet şi au fost atribuite monomerului. Acest spectru pare să pledeze pentru o formulă liniară. Constanta sa dielectrică la 42,5°C este 1,00299. Momentul de dipol este $\mu_{N_2O_4} = 0{,}35 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S şi $\mu_{NO_2} = 0{,}29 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S.

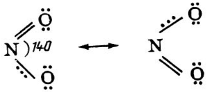
Dimerul este diamagnetic, iar monomerul este paramagnetic în acord cu faptul că este un radical cu un electron impar. Dimerizarea are loc prin împerecherea electronului impar din monomer. Culoarea roşu-brună a monomerului este pusă tot pe socoteala electronului impar.

Dioxidul de azot gazos se condensează prin răcire într-un lichid de culoare oranj la 20°C, care devine incolor pînă la $-20°C$. Densitatea

la 15°C este 1,458. Tensiunea superficială indică faptul că lichidul este format din molecule de tetraoxid. În stare lichidă posedă o conductibilitate electrică slabă, care creşte net cu temperatura ($1,3 \cdot 10^{-12}\ \Omega^{-1}$ cm^{-1} la 17°C). Se admite că există o conductibilitate mică datorită asocierii intermoleculare. Punctul de topire sub presiune normală este — 11,26°C.

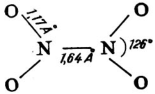
Molecula de dioxid de azot poate fi privită ca provenind de la oxidul de azot la care s-a coordinat un oxigen la dubletul liber O ← N ⇠ O. Formula mai puţin simetrică O=N⇠O explică distanţa N—O=1,20 Å observată prin difracţie de electroni (L. R. M a x w e l l şi V. M. M o s l e y — 1940, S. C l a e s s o n, J. D o n o h u e şi V. S c h o m a k e r— 1948) în locul valorilor prevăzute de L. P a u l i n g N—O = 1,36 Å, N = O = 1,15 Å şi N ≡ O = 1,06 Å.

L. P a u l i n g a formulat molecula ca o rezonanţă între două structuri cu legătură de trei electroni cu unghiul O—N—O = 140° şi distanţa N—O = 1,18 Å:



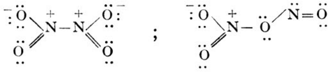
N. V. S i d g w i c k (1951) admite un septet fie la azot O = Ṅ—O fie la oxigen :Ȯ—N = O. Spectrele în infraroşu şi Raman indică o moleculă neliniară cu $\widehat{O-N-O} = 132 \pm 2°$. Disimetria moleculei explică de ce molecula gazoasă are un moment de dipol.

Dioxidul de azot solid pare a cristaliza într-o reţea cubică cu latura 7,77 Å şi şase molecule N_2O_4 plane pe celulă. Distanţa N—N este mai mare decît în hidrazină (1,47 Å) indicînd că nu este o legătură pur covalentă. Este



probabil că energia de reţea intervine pentru a stabiliza o moleculă instabilă cu doi atomi de azot care posedă un excedent de sarcină pozitivă, ca urmare a caracterului acceptor de electroni al oxigenului. C şi E. I n g o l d (1947) susţin formularea simetrică dată de razele X (J. B r o a d l e y şi J. R o b e r t s o n — 1949). Din spectre Raman, măsurători de entropie şi raze X decurge o structură simetrică în rezonanţă cu alte struc-

turi. Aceasta este înlocuită de L. P a u l i n g cu una asimetrică datorită sarcinilor formale de acelaşi fel pe atomii de azot adiacenţi :



Structura asimetrică pune uşor în evidenţă comportarea oxidului faţă de apă şi baze alcaline.

Chimiştii au ezitat între cele trei formulări, dintre care ultimele două conţin un oxigen trivalent :

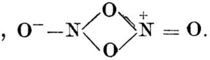
$$O_2N - NO_2 \quad , \quad O_2N - O - NO \quad , \quad ON - O - O - NO$$
$$\text{(I)} \qquad\qquad \text{(II)} \qquad\qquad \text{(III)}$$

În favoarea formulei (III) se invocă produşii de reducere ai compuşilor de adiţie daţi de olefine. Formula (I) este justificată prin disocierea dimerului în monomer. Ea nu explică transpoziţia moleculară ulterioară şi hidroliza în acid azotic şi azotos care este explicată bine prin formula (II) ce corespunde unui azotat de nitrozil sau azotit de azotil. Alte proprietăţi sînt explicate de formula (II). Tetraoxidul de diazot există în trei forme izomere (H. A. B e n t — 1963).

Dioxidul de azot se amestecă cu multe substanţe anorganice şi organice. În unele sisteme au loc reacţii de adiţie şi oxidare în altele aceste reacţii nu au loc. Clorura de nitrozil formează cu dioxidul de azot amestecuri în toate proporţiile. Dioxidul de azot dizolvă greu sărurile metalice. Formează compuşi de adiţie bine definiţi, care se disociază prin încălzire, iar unii (cei organici) sînt explozivi. Dintre aceştia se menţionează : $N_2O_5 \cdot N_2O_4 \cdot H_2O$, sau $2HNO_3 \cdot N_2O_4$ de la care se cunoaşte compusul uranilic $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$, $PF_5 \cdot N_2O_4$, $2SbF_5 \cdot N_2O_4$, $2AsF_5 \cdot N_2O_4$, $3SbCl_5 \cdot N_2O_4$, $3SnCl_4 \cdot N_2O_4$. Oxizii metalici reacţionează cu N_2O_4 lichid formînd fie un azotat, fie un compus de adiţie. Dintre compuşii de adiţie se menţionează : $Mg(NO_3)_2 \cdot NO_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$.

Dintre lichidele ionizante şi ionizate cunoscute, dioxidul de azot este poate cel mai slab. Aceasta este indicat de constanta dielectrică mică şi conductibilitatea electrică mică. Nu a putut fi electrolizat în acid acetic. Trebuie totuşi să se admită existenţa unui echilibru intern :

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

care se explică cel mai uşor admiţînd formularea H. C. L o n g u e t -H i g g i n s (1944), . Aceasta are loc mai ales în prezenţa unor agenţi puternic polarizanţi (W. R. A n g u s — 1949). Acest

echilibru explică reacţiile de dublă descompunere între dioxidul de azot şi alte lichide slab ionizabile:

$$2(NO^+ + NO_3^-) + SOCl_2 = 2NOCl + SO(NO_3)_2$$

În soluţie de dioxid de azot sărurile de nitrozil se comportă ca acizi, azotaţii ca baze. Un metal alcalin formează azotat şi degajă oxid de azot analog unei reacţii cu apa (C. C. A d d i s o n — 1948):

$$2(H^+ + HO^-) + 2M = 2MOH + H_2$$

$$2(NO^+ + NO_3^-) + 2M = 2MNO_3 + 2NO$$

Azotatul de zinc format printr-o astfel de reacţie are caracter amfoter şi se combină cu dizolvantul dînd $(NO_3)_2Zn \cdot 2N_2O_4$ cu constituţie $(NO)_2[Zn(NO_3)_4]$ analog $H_2[Zn(OH)_4]$. Dacă se adaugă NOCl (un acid) dioxidului de azot se degajă oxid de azot şi se obţine clorura metalului:

$$Zn + 2NOCl = ZnCl_2 + 2NO$$

Compuşii organici de adiţie de tip N_2O_4B sau $N_2O_4 \cdot 2B$ se comportă ca electroliţi cu funcţii bazice slabe (C. C. A d d i s o n şi C. P. C o n d u i t — 1952—60):

$$N_2O_4 \cdot 2(C_2H_5)_2NNO \rightleftarrows [(C_2H_5)_2NNO]_2NO^+ + NO_3^-$$

Această bază slabă atacă zincul.

Proprietăţi chimice. Dioxidul de azot se descompune termic şi fotochimic conform reacţiei (P. H a r t e c k şi S. D o n d e s — 1954):

$$2NO_2 \underset{\text{întuneric}}{\overset{\text{lumină}}{\rightleftarrows}} 2NO + O_2$$

Dioxidul de azot este un agent oxidant în anumite împrejurări:

$$N_2O_4 + 2H^+ + 2e = 2HNO_2 \qquad E_0 = 1{,}07\ V$$

Dioxidul de azot este o anhidridă mixtă a acizilor azotic şi azotos şi formează compuşi de adiţie. Sulful, fosforul, carbonul aprinşi în prealabil continuă să ardă în dioxidul de azot. Cu hidrogenul pe buretele de platină la roşu se formează azot şi amoniac, iar pur termic are loc reacţia:

$$NO_2 + H_2 = NO + H_2O$$

La temperatura obişnuită, oxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat reacţionează dînd oxid de azot:

$$N_2O_4 + 2CO = 2NO + 2CO_2$$

$$N_2O_4 + 2H_2S = 2NO + 2H_2O + 2S$$

Potasiul se aprinde la rece în dioxid gazos, pe cînd celelalte metale (Zn, Mg, Ag, Fe, Ni, Co) reacţionează între 250 şi 300°C cu formare de oxizi

sau azotați. În absența aerului oxidează o soluție de iodură de potasiu la iod formînd azotit pe cînd cu iodură solidă se formează azotat :

$$N_2O_4 + 2KI = 2KNO_2 + I_2$$

$$2N_2O_4 + 2KI = 2KNO_3 + 2NO + I_2$$

Între amoniacul lichid și dioxidul de azot solid are loc o explozie la $-80°C$. Peste 450°C azotitul de sodiu este practic complet oxidat :

$$NaNO_2 + NO_2 \rightleftarrows NaNO_3 + NO$$

Dioxidul de azot poate fi oxidat la anhidridă azotică, parțial, cu efluvii electrice și total, cu ozon. Prin acțiunea apei asupra dioxidului de azot răcit se separă două pături de lichid, una verde clară și alta verde închisă, fapt care s-a interpretat prin reacția de început :

$$2N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$$

În orice caz dioxidul de azot este o anhidridă mixtă a acizilor azotic și azotos :

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$$

Acidul azotos evoluează ulterior, reacțiile complicîndu-se :

$$2HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3$$

$$3HNO_2 \rightleftarrows 2NO + HNO_3 + H_2O$$

În prezența bazelor, reacțiile secundare sînt împiedicate formîndu-se azotit și azotat :

$$N_2O_4 + 2MOH = H_2O + MNO_2 + MNO_3$$

Dioxidul de azot reacționează în prezența apei cu o serie de oxizi dînd un amestec de azotiți și azotați (alcalino-pămîntoși) :

$$2CaO + 4NO_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2$$

Dioxidul de azot uscat atacă ușor carbonatul de calciu și în prezența apei fosfatul de calciu :

$$CaCO_3 + 3NO_2 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + NO$$

$$3NO_2 + Ca_3(PO_4)_2 + H_2O = Ca(NO_3)_2 + 2CaHPO_4 + NO$$

Cu acidul sulfuric formează sulfatul acid de nitrozil, iar cu anhidrida sulfurică, pirosulfatul de nitrozil $(NO)_2S_2O_7$:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows (NO)HSO_4 + HNO_3$$

Uneori dioxidul de azot se comportă ca un halogen. De exemplu, pune în libertate iodul dintr-o iodură :

$$2NO_2 + 2MI = 2MNO_2 + I_2$$

Dioxidul de azot anhidru reacţionează cu compuşii organici acţionînd ca oxidant sau ca nitrant, diazotant (compuşi aromatici, amine aromatice) etc. Cu disulfura de carbon sau hidrocarburi, dioxidul de azot lichid formează amestecuri explozive (Panclastită).

Proprietăţi fiziologice. Diluat, dioxidul de azot are gust dulceag. Concentrat atacă violent organele respiratorii şi acţionează asupra muşchilor inimii provocînd moartea. Produce edem pulmonar şi scăderea tensiunii arteriale, urmată de moarte. Amestecat cu oxidul de carbon este şi mai toxic. Lichidul colorează pielea în galben.

Întrebuinţări. A fost propus ca desinfectant şi ca agent de decolorare al făinii.

Săruri de nitril. Molecula NO_2 tinde să piardă electronul său neîmperechiat pentru a forma un ion pozitiv NO_2^+ diamagnetic. Acest ion izoelectronic cu anhidrida carbonică are o structură electronică simetrică :

$$:\ddot{O} = C = \ddot{O}: \qquad (:\ddot{O} = N = \ddot{O}:)^+$$

Distanţa N—O este 1,1 Å (E. G. Cox şi G. A. Jeffrey — 1948). A fost bănuit de A. Hantzsch în acidul azotic, datorită presiunii de vapori mici şi conductibilităţii soluţiei. C. K. Ingold şi E. V. Hughes (1947) au arătat că în soluţie există cationul NO_2^+. Structura liniară a substanţelor CO_2, NO_2^+, N_3^- şi CS_2 a fost confirmată prin metoda combinării liniare a orbitalilor atomici. Din punctul de vedere al teoriei orbitalilor moleculari, azotul poate fi considerat în starea de hibridizare $sp_x\ p_y$. În această stare el poate forma o legătură σ cu un halogen şi un oxigen. Întrucît azotul mai posedă un dublet neîmperecheat el poate forma o legătură π cu un oxigen, folosind orbitalul p_z. Ordinea desprinderii unui atom atît în descompunere cît şi în substituţie este N_3^-, NO_2^+, CO_2, ordinea ruperii unei legături este NO_2^+, CS_2, N_3^-, CO_2 şi ordinea unui atac nucleofil la o moleculă este NO_2^+, CO_2. Spectrul Raman a indicat prezenţa ionilor (J. Chédin — 1937) :

$$NO_2 - O - NO_2 \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^+$$

Cercetări crioscopice asupra amestecului de acid azotic şi sulfuric relevă prezenţa a patru ioni :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Există argumente că în clorura de nitril, grupa nitril este fie negativă sau foarte puţin pozitivă iar clorul este fie slab negativ, fie pozitiv (H. Sisler şi H. Batey — 1952). Se cunosc o serie de săruri de nitril : fluorură, clorură, bromură, perclorat, pirosulfat, săruri complexe etc (J. W. George — 1960).

Fluorura de nitril. A fost obţinută de H. Moissan şi P. Lebeau (1905) ca o masă albă cristalină trecînd oxid de azot NO în fluor lichid la temperatura de fierbere a oxigenului :

$$4NO + F_2 = 2\,NO_2F + N_2$$

Se încălzeşte pentru distilare, se prinde fluorura de nitril într-un tub răcit la —80°C şi se rectifică de mai multe ori pentru a îndepărta excesul de fluor. Se poate acţiona mai comod cu fluor asupra dioxidului de azot lichid (A. V. F a l o o n şi W. B. K e n n a — 1951). Reacţia între fluorul dintr-un tub şi azotitul de sodiu permite prepararea sa la temperatura ordinară (E. E. A y n s l e y, G. H e t h e r i n g t o n şi P. L. R o b i n s o n — 1954):

$$F_2 + NaNO_2 = NO_2F + NaF$$

Se poate prepara prin reacţia (C. J. H o f f m a n, R. G. N e v i l l e 1962):

$$N_2O_4 + CoF_3\ (s) \xrightarrow{300°C} 2FNO_2 + 2CoF_2\ (s)$$

Fluorura de nitril este un gaz incolor, fumegător şi iritant. Distanţa N—F = = 1,35 Å şi cea N—O_2 = 1,23 Å. Spectrele de vibraţie şi de microunde atestă că este vorba de un compus plan cu simetrie C_{2v}. Are densitatea în raport cu aerul de 2,24 la 0°C. Este descompusă cantitativ de apă:

$$NO_2F + H_2O = HF + HNO_3$$

Deplasează bromul şi iodul din halogenurile metalice acţionînd ca fluorurant. Fluorura de nitril reacţionează cu o serie de metale (Na, K, Zn, Cd, Al, Ti etc.) formînd oxizi şi fluoruri, altele (Cr, Mo, W, U) dau oxifluoruri, iar Be, Mg, Ca şi Au nu reacţionează sub 300°C. Reacţionează cu fluorurile metalice sau nemetalice dînd fluorosăruri de nitril $(NO_2)_2SiF_6$, NO_2SeF_5, NO_2IF_6, NO_2TeF_5, NO_2PF_6, NO_2BF_4 (E. E. A y n s l e y, G. H e t h e r i n g t o n, P. L. R o b i n s o n — 1954).

Clorura de nitril. M i k h a l e v a şi E p s h t e i n (1951) au demonstrat că există în sistemul lichid Cl_2—N_2O_4 care se abate de la legea amestecurilor ideale. În stare pură se pare că se obţine trecînd cîte puţin ozon prin vapori de clorură de nitrozil (H. J. S c h u m a c k e r şi G. S p r e n g e r — 1929):

$$NOCl + O_3 = O_2 + NO_2Cl$$

Se mai obţine turnînd în acid azotic anhidru la 0°C, acid clorosulfonic picătură cu picătură şi încălzind pentru a îndepărta partea dizolvată (H. P e t r i — 1948):

$$HNO_3 + ClSO_3H = H_2SO_4 + NO_2Cl$$

Pentaclorura de fosfor reacţionează cu pentaoxidul de diazot dînd clorură de nitril:

$$N_2O_5 + PCl_5 = POCl_3 + 2NO_2Cl$$

Se prepară prin reacţia dintre ClO_2 sau Cl_2O cu NO_2 sau N_2O_5 (H. M a r t i n — 1958).

Clorura de nitril este un gaz incolor care se lichefiază la $-15,9°C$ şi se solidifică la $-145°C$. Hidrolizează cu apa conform reacţiei:

$$NO_2Cl + H_2O = NO_2OH + HCl$$

Pe baza acestei reacţii, poate fi considerată drept clorura acidului azotic, însă alţii au formulat-o ca hipoclorit de nitrozil (NO) (ClO). În clorura de nitril grupa NO_2 este probabil mult mai puţin pozitivă decît grupa NO în clorura de nitrozil. Aceasta rezultă din hidroliza percloratului de nitril:

$$NO_2ClO_4 + H_2O = HNO_3 + HClO_4$$

Prin amonoliză se formează cloramină şi un azotit de amoniu, în loc de clorură de amoniu şi nitramidă spre a prezenta analogie cu ClNO. Pentru acest motiv s-a formulat ca $O=N-O-Cl$ (M. Schmeisser şi Gregor-Haschke — 1947).

Determinările structurale şi reacţia cu azidele susţin structura: $\begin{matrix}O \\ \quad \rangle N-Cl \\ O\end{matrix}$. Reacţionează cu acidul azothidric sau cu azidele respective cu totul diferit de cationul NO^+ (F. Seel şi J. Nograth — 1951):

$$2NO_2Cl + N_3^- = NO_3^- + 2Cl^- + N_2O + N_2$$

$$NO^+ + N_3^- = N_2O + N_2$$

Reacţia dovedeşte că NO_2Cl este o clorură a acidului azotic şi nu este un hipoclorit de NO^+. Pentru a doua formulare s-a invocat hidroliza alcalină cu formare de hipoclorit şi azotit.

Clorura de nitril poate fi privită ca un amfoter, deci ca un compus cu polaritate redusă:

$$NO_2^+ + Cl^- \longleftarrow NO_2Cl \longrightarrow NO_2^- + Cl^+$$

Tendinţa de a ceda ioni Cl^- este slabă şi se manifestă numai în prezenţa unor acceptori puternici ca trioxidul de sulf. De aceea se coordinează mai slab la cloruri metalice şi de loc la unele nemetalice: BCl_3, $SnCl_4$, $SiCl_4$ etc. Se cunoaşte hexacloroantimoniatul de nitril NO_2SbCl_6 care conduce curentul electric în dioxid de sulf lichid. Se cunosc sărurile NO_2ClO_4, $(NO_2)_2SnCl_6$, NO_2SbCl_6. Are rol de oxidant şi clorurant. Atacă unele metale transformîndu-le în cloruri (Bi, Zn, Hg). Reacţionează cu oxidul de azot conform reacţiei:

$$NO_2Cl + NO = NO_2 + NOCl$$

Pentaoxidul de diazot. A fost descoperit de H. Sainte-Claire-Deville (1849—1850), J. J. Weber (1872) l-a preparat prin

metode mai practice care au fost îmbunătățite de diferiți cercetători (J. Cathala și M. Dodé — 1950).

Stare naturală. Pare să existe în straturile atmosferice superioare unde a fost identificat prin spectrul său în infraroșu (7,6 μ). Concentrația sa în ozonosferă pare mai mică de 10^{-7} în volume.

Preparare. Reacția pe baza căreia a fost descoperit, inițiată la 95°C și continuată la 50—60°C are loc între clor și azotat de argint (H. Sainte-Claire-Deville — 1849):

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

Altă metodă constă în deshidratarea acidului azotic concentrat cu anhidridă fosforică fără încălzire și distilînd produsul în curent de oxigen ozonizat la 30°C spre a reduce produșii de descompunere în anhidridă (L. Hackspill și J. Besson — 1949):

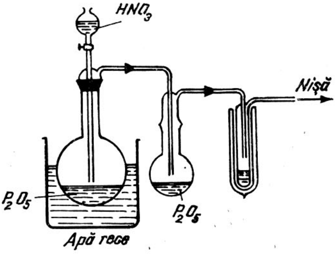


Fig. 192

$$2HNO_3 + P_2O_5 \xrightarrow{35-40°C} N_2O_5 + 2HPO_3$$

Vaporii diluați se condensează cu zăpadă carbonică după uscare pe anhidridă fosforică (fig. 192). Purificarea se poate face prin sublimare în aer ozonizat în prezența pentaoxidului de difosfor. Se mai obține prin oxidarea dioxidului de azot cu ozon sau prin scîntei electrice într-un amestec de oxigen și azot urmate de descărcări obscure:

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

Prin acțiunea clorului asupra azotatului de argint se formează clorura de nitril care reacționează cu excesul de azotat spre a forma pentaoxid de diazot (H. Sainte-Claire-Deville):

$$NO_2Cl + AgNO_3 = N_2O_5 + AgCl$$

J. Zawadsky și Z. Bankowski (1949) au preparat pentaoxidul de azot (anhidrida azotică) oxidînd anodic dioxidul de azot dizolvat în acid azotic:

$$2NO_3^- + N_2O_4 = 2N_2O_5 + 2e$$

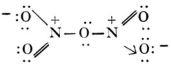
Au loc și alte reacții secundare.

Proprietăți fizice. Anhidrida azotică formează cristale incolore strălucitoare care par formate din prisme hexagonale. Are densitatea 1,63. Sublimă fără a se topi la 32,4°C sub presiune de o atmosferă. Densitatea

vaporilor este normală. Absoarbe continuu în ultraviolet începînd de la 3050 Å, ceea ce corespunde unei cuante limită capabilă să o disocieze în dioxid de azot. Solidul este diamagnetic. În stare gazoasă există ca molecule. Tot în această stare se găsește în dizolvanți. Structura sa a fost cercetată de K. E r i k s, E. G r i s o n și T. d e V r i e s (1950), care consideră o structură ionică cu motivul NO_3^- în stea simetrică și NO_2^+ liniar cu distanțe N—O de 1,24 Å și respectiv 1,15 Å. Concluzia este susținută de determinări de spectre Raman, în infraroșu și raze X ale solidului. În acizi anhidri (sulfuric, azotic, fosforic) are loc o disociere ionică :

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 = 2NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

Cele mai multe reacții ale vaporilor de anhidridă azotică conduc la formula simetrică :



Prin difracție de electroni și spectrul de absorbție în infraroșu se obține un unghi N—O—N de 180° (I. C. H i s a t s u n e, J. P. D e v l i n, Y. W a d a 1964). Momentul de dipol în tetraclorură de carbon este 1,39 D. Dacă momentul de dipol nu se explică prin lungimea diferită a legăturilor N—O centrale care amorsează o legătură ionică (NO_2^+) (NO_3^-) (azotatul de azotil) atunci trebuie să se admită că în soluție unghiul $\overline{N-O-N}$ este circa 145° (J. C h é d i n și S. F é n é a n t 1947—1948).

Proprietăți chimice. Formarea pentaoxidului de diazot este o reacție endotermă numai în stare gazoasă, spre deosebire de alți oxizi ai azotului :

$$N_2 + 5/2\,O_2 = N_2O_5\,(g) \qquad \Delta H = -1{,}2 \text{ kcal/mol}$$

$$N_2 + 5/2\,O_2 = N_2O_5\,(s) \qquad \Delta H = 11{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Poate fi păstrat fără să se descompună la întuneric sub 10° C. Vaporii se descompun conform reacției :

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

Descompunerea termică studiată mult a fost interpretată prin următorul lanț dintre care prima fiind o reacție lentă determină un ordin monomolecular (F. D a n i e l s și E. H. J o h n s t o n-1921) :

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$$

$$N_2O_3 = NO_2 + NO \qquad NO + N_2O_5 = 3NO_2$$

O reacție monomoleculară în fază omogenă este însă greu de admis (A. F. L i n d e m a n n, V. V. S i d g w i c k—1951). A. O g g (1950) a admis ca reacție determinantă ionizarea :

$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_3^- + NO_2^+$$

Descompunerea fotochimică are loc cu radiații sub 4600 Å. Anhidrida azotică este delicvescentă la aer. Cu apa formează acid azotic :

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 \qquad \Delta H = -17{,}9 \text{ kcal}$$

Se poate prepara oleum azotic prin dizolvarea anhidridei azotice în acid azotic. Se dizolvă fără descompunere în acid azotic căruia îi scade temperatura de congelare. Lichidul cu 30% N_2O_5 se solidifică la −60°C și are compoziția $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$ sau după alții $N_2O_5 \cdot 2HNO_3$.

Anhidrida azotică este un oxidant și un agent de nitrare. Reacționează în contact cu sulful degajînd vapori roșcați care se condensează în cristale incolore de compoziție $SO_3 \cdot N_2O_3$. Atacă iodul dînd I_2O_5. Carbonul, fosforul, potasiul încălziți, ard viu în oxidul lichid. La rece atacă mercurul și arsenul cu violență. Cu anhidrida cromică și vanadică la temperatură joasă (−60°C la −20°C) se obține distilînd azotatul de cromil și de vanadil :

$$CrO_3 + N_2O_5 = CrO_2(NO_3)_2$$

$$2V_2O_5 + 6N_2O_5 = 4VO(NO_3)_3$$

Cu clorurile acide, anhidrida azotică (azotatul de azotil) formează clorură de azotil și un azotat al radicalului acid :

$$CrO_2Cl_2 + 2N_2O_5 = 2NO_2Cl + CrO_2(NO_3)_2$$

$$VOCl_3 + 3N_2O_5 = 3NO_2Cl + VO(NO_3)_3$$

Reacțiile se execută în tetraclorură de carbon și se pot extinde și la cloruri :

$$SnCl_4 + 4N_2O_5 + Sn(NO_3)_4 + 4NO_2Cl$$

$$SbCl_5 + 4N_2O_5 = SbO(NO_3)_3 + 5NO_2Cl$$

Multe substanțe organice sînt oxidate energic și nitrate. Cu naftalina explodează. Cu oxidul de azot se transformă în dioxid de azot (N. Wilson și F. S. Johnston—1953) :

$$N_2O_5 + NO = 3NO_2$$

Anhidrida azotică formează produși de adiție. Compusul $4SO_3 \cdot N_2O_5$ se obține direct, iar compusul $5SO_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$ se obține din acid azotic fumans și un exces de anhidridă sulfurică.

Proprietăți fiziologice. Este un iritant pulmonar ca și fosgenul. Edemul pulmonar apare la respirație cîteva ore în atmosferă cu circa 5 mg/m³. Nu acționează prin intermediul acidului. Laboratoarele cu tensiuni înalte unde se produce ozon și dioxid de azot sînt nocive, deoarece acesta se oxidează sub acțiunea ozonului (W. M. Diggle și J. C. Gage — 1954).

Acidul azotic. Geber în secolul al IX-lea descrie net prepararea acidului azotic prin calcinarea unui amestec de salpetru, sulfat de cupru și alaun. J. R. Glauber (1658) l-a preparat prin acțiunea acidului sulfuric asupra salpetrului (*Spiritus nitri fumans Glauberi*). La sfîrșitul

secolului al XVIII-lea O. Guttman şi G. F. Rouelle l-au concentrat distilîndu-l pe acid sulfuric. G. E. Stahl (1734) l-a considerat acid sulfuric flogisticat, iar A. L. Lavoisier (1776) a arătat că conţine azot şi oxigen. H. Cavendish (1784) l-a sintetizat prin descărcări electrice în aer în prezenţa unei baze. Compoziţia exactă i-a fost dată de J. L. Gay-Lussac şi C. L. Berthollet (1816).

Stare naturală. Acidul azotic se pare că se găseşte în apa de ploaie. Există însă multe săruri (Na, Ca, K, Mg, Fe, Al,) care nu se acumulează din cauza solubilităţii lor. Azotaţii se pot acumula numai în regiunile secetoase : Chile, Turkestan, California. Azotaţii au un mare rol în alimentaţia vegetalelor. Azotatul de sodiu se mai numeşte salpetru de Chile.

Preparare. Procedeul F. Valentiner (1891). Altă dată se prepara acidul azotic din azotat de sodiu sau de potasiu (care se poate purifica mai uşor prin cristalizare) şi acid sulfuric. Reacţia decurge în două etape. Amestecul încălzit la 80°C degajă vapori de acid azotic şi puţină apă dacă reactanţii o conţin :

$$H_2SO_4 + MNO_3 \rightleftarrows MHSO_4 + HNO_3$$

Sulfatul acid de sodiu rămînînd lichid la sfîrşitul operaţiei este uşor de evacuat, în timp ce sulfatul neutru nu se topeşte decît la 884°C. La 200°C rămîne în retortă sulfat acid aproape pur. O cantitate mică din acidul azotic se descompune datorită acţiunii deshidratante a acidului sulfuric :

$$4HNO_3 = 2H_2O + O_2 + 4NO_2$$

Un exces de azotat al unui metal alcalin determină reacţia următoare, însă numai la o temperatură la care acidul se disociază parţial (peste 200°C) :

$$MHSO_4 + MNO_3 = M_2SO_4 + HNO_3$$

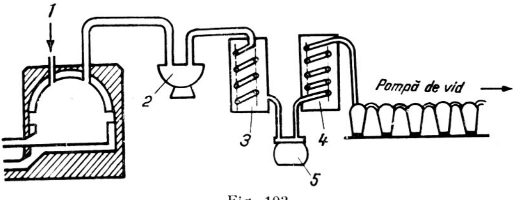


Fig. 193

Randamentul corespunzător acestei reacţii nu se atinge niciodată. F. Valentiner (1892) a propus o distilare sub presiune redusă care măreşte randamentul la 100—150°C. Dioxidul de azot format prin descompunerea acidului la temperatură mai înaltă se dizolvă în acidul azotic dînd un acid colorat în galben-brun care poartă numele de acid azotic

fumans. Astăzi se fabrică circa 5—10% din întreaga cantitate de acid azotic prin acest procedeu. Procedeul F. Valentiner utilizează azotat de sodiu din marile zăcăminte naturale din Chile, un acid sulfuric 80%, o temperatură sub 100°C şi instalaţia din fig. 193. Cazanul de fontă se umple prin orificiul *1*. Spuma în cazul unei încălziri prea rapide se pride în vasul *2*. În refrigerentele *3* şi *4* se condensează vaporii. Lichidul se strîge în vasul *5*. Condensarea vaporilor se termină în circa 15 vase de gresie (turile). Legăturile sînt făcute din gresie sau silice topită.

Instalaţia este prevăzută cu ferestre de sticlă, transparente, prin care se observă culoarea atmosferei interne, ceea ce uşurează conducerea procesului. Aspirarea vaporilor se face cu pompe antiacide. Sulfatul acid de sodiu are valore scăzută şi acidul sulfuric se recuperează greu.

În salpetru se găsesc ca impurităţi : cloruri, cloraţi, percloraţi, iodaţi care impurifică acidul azotic mai ales cu clor liber sau clorură de nitrozil. Clorul se elimină greu.

Procedeul C. Uebel (1900). Acest procedeu este continuu şi furnizează acid concentrat (95—96%). Numai circa 8% este acid diluat. Instalaţia constă din două cazane mari alăturate şi unul mai mic la mijloc. Acestea se încarcă alternativ distilînd din ele acid concentrat şi se descarcă în cel mic din care distilă acid diluat.

Industrial, sinteza acidului azotic porneşte de la prepararea oxidului de azot NO, oxidînd direct azotul în aer sau prin combustia catalitică a amoniacului. Dioxidul de azot NO_2 amestecat cu un exces de oxigen se transformă în acid în prezenţa apei sau se transformă într-un azotat cu o bază slabă sau sarea unui acid slab.

Procedeul cu arc electric. Bazîndu-se pe experienţele lui H. Cavendish, W. Crookes a arătat în anul 1892 că la temperatura arcului electric azotul se combină cu oxigenul. El preconiza fabricarea acidului azotic prin arderea aerului în arc electric :

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad \Delta H = 43{,}2 \text{ kcal}$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad \Delta H = -2{,}13 \text{ kcal}$$

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad \Delta H = -15 \text{ kcal}$$

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 \qquad 3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Prima reacţie a fost stabilită de W. Nernst care a tras concluzia că oxidul de azot se formează în proporţie de circa 4% numai la 3000°C şi că este necesar ca amestecul să se răcească la 1000°C pentru a nu se descompune oxidul de azot format. Realizarea tehnică se datoreşte lui Chr. Birkeland şi S. Eyde (1904). Ei au realizat un arc electric cu ajutorul unui curent alternativ sub forma unui disc între doi electrozi orizontali aşezaţi într-un cîmp magnetic perpendicular pe cei doi electrozi.

Cuptorul pentru arderea aerului constă dintr-un electromagnet *1* puternic, construit din bare de cupru goale care au rolul de a mări dimensiunile arcului (J. Plucker—1861). Arcul se formează în camera *2*. Aerul se aspiră prin orificiul *3* şi prin orificiul *4* (fig. 194). Se foloseşte

un curent de 5000 V şi 600—800 A. Temperatura arcului este de 3000—3200°C. Cuptorul este construit din cărămizi refractare.

O mică cantitate de căldură se utilizează la producerea oxidului de azot. O altă cantitate mică se pierde prin iradiere şi circa 90% serveşte la încălzirea cazanelor cu abur pentru concentrarea soluţiilor de azotaţi,

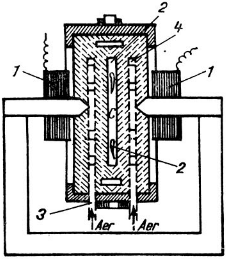


Fig. 194

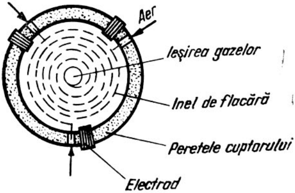


Fig. 195

atfel încît gazele care ies să ajungă la temperatura de 900—1000°C. Sub 600°C monoxidul de azot se oxidează la dioxid în camera de plumb.

În turnuri de granit umplute cu bucăţi de cuarţ intră gazele în contracurent formînd cu apa acid azotic. O parte din oxidul de azot este oxidat în alte camere şi absorbit în alte turnuri etc. Urmele de oxizi de azot se absorb în turnuri cu lichide alcaline formînd azotiţi şi azotaţi.

Acidul obţinut are concentraţia de 55%. Prin distilare se măreşte concentraţia la 68%. Distilat în prezenţa H_2SO_4 (92—96%) într-o coloană de ferosiliciu ce conţine inele Raschig de gresie se concentrează la 95—98%. Coloana este încălzită cu abur sau cu gazele ce ies din cazanul de recuperare. Procedeele Schönberr (BASF din Ludwigshafen), Pauling, Mosciki, Kilburn-Scott etc. se deosebesc prin timpul de contact al gazelor cu arcul.

În procedeul Nitrum care se mai aplică astăzi, arcul are forma unui vîrtej între trei electrozi aşezaţi într-un cuptor rotund. Aerul suflat de la exterior este luat de vîrtej spre centru, pe unde iese oxidul de azot răcindu-se imediat (fig. 195).

Acid azotic concentrat se mai obţine în ultima vreme în autoclave la 70°C şi o presiune de 20—26 atm prin reacţia :

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3 \quad \Delta H = -36,8 \text{ kcal}$$

Dacă se foloseşte un mic exces de dioxid de azot şi HNO_3 55% în loc de apă se obţine acid azotic 97—99%. S-au încercat şi alte variante.

Procdeul O. Hauser (1910). Acest procedeu se bazează pe combustia explozivă a combustibililor gazoşi sau a lichidelor pulverizate care poate ridica temperatura astfel încît să provoace combinarea azotului cu oxigenul. S-au utilizat gaze de iluminat amestecate cu aer, comprimate şi încălzite în prealabil cu căldura degajată în explozie la 240—300°C. Gazele explodează în bombe cu pereţi rezistenţi. Se produc temperaturi de circa 1800°C. Randamentul de formare a oxidului de azot este sub 1%, deci mai mic decît în sistemul Chr. Birkeland şi S. Eyde. Proporţia amestecurilor este foarte importantă. Procedeul nu a fost experimentat pentru a intra în practică.

Procedeul de fabricare a acidului azotic din amoniac. Astăzi acidul azotic se prepară indirect, prin intermediul oxidării catalitice pe platină a amoniacului (Fr. Kuhlmann-1838). Amoniacul este ars în exces de aer la 600°C în prezenţa catalizatorilor :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -279 \text{ kcal}$$

În timpul răcirii gazelor de ardere oxidul de azot se combină cu oxigenul formînd dioxid de azot :

$$NO + 1/2\,O_2 \rightleftarrows NO_2$$

Acesta este absorbit în turnuri în prezenţă de apă şi aer :

$$2NO_2 + H_2O + 1/2\,O_2 = 2HNO_3$$

Se obţine un acid de concentraţie 45—50%. Procedeul a fost brevetat de W. Ostwald în anul 1901 şi s-a dezvoltat vertiginos în timpul primului război mondial ca urmare a activităţii submarine.

Încălzirea directă a catalizatorului cu un curent electric a fost înlocuită cu schimbătoare de căldură încălzite direct sau prin radiaţie. Astăzi se utilizează platină sub formă de pînză fină, aliată cu rodiu sau iridiu. După răcire gazele erau trecute prin turnuri imense cu materiale inatacabile prin care curgea apă şi la sfîrşit printr-o soluţie de carbonat alcalin.

W. Ostwald şi R. Bauer (1902) au arătat că pentru a nu se descompune oxidul de azot format, amestecul de amoniac şi aer trebuie să stea în contact cu catalizatorul un timp foarte scurt (1/1000 s) :

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2 \qquad \Delta H = -42 \text{ kcal}$$

Randamentul s-a mărit răcind soluţiile de stropire din turnuri şi construind turnuri de oţel inoxidabil.

O altă idee constă în lichefierea dioxidului care se comprimă apoi cu cantitatea necesară de oxigen şi apă obţinîndu-se acid concentrat. Absorbţia se poate face în turnuri de oţel inoxidabil sub presiune (G. Fauser-1931). Concentraţia produşilor nitroşi se poate mări prin arderea amoniacului în oxigen, însă amestecul este exploziv (Siebert D.R.P.S. 67450). Absorbţia gazelor concentrate obţinute prin combustie catalitică pune problema unei răciri a vaporilor înaintea oxidării. Influenţa temperaturii

şi a presiunii asupra absorbţiei este dată în fig. 196. Deci în primele turnuri în care circulă acizii concentraţi gazele se răcesc şi ultimele turnuri în care circulă acizii slabi trebuie uşor încălzite.

Timpul scurt de contact se realizează cu platină sau platinrodiu în formă de reţea (fig. 197) fină sau mai multe reţele suprapuse cu circa

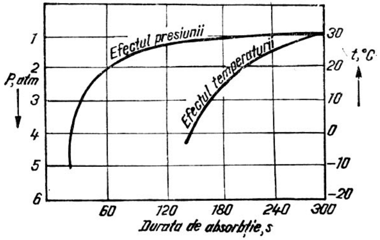


Fig. 196

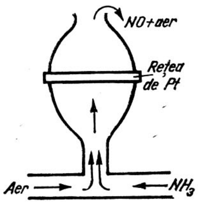


Fig. 197

3000 ochiuri/cm², peste care trece repede amestecul de amoniac şi aer. Un aliaj de Pt-Rh sau Pt-Os este mai rezistent, are activitate catalitică mai lungă şi măreşte randamentul. Temperatura optimă de funcţionare este de 900°C cu o reţea plană de Pt-Rh, de 600—700°C cu o reţea plană de Pt (aparat A. Frank-H. Caro) şi de 1000°C cu o reţea de platină aşezată pe un cilindru (aparat Parsons). Căldura dezvoltată este suficientă pentru a menţine temperatura optimă. Platina este sensibilă la acetilenă şi hidrogen sulfurat care o otrăveşte temporar. Hidrogenul fosforat acţionează permanent. Dăunează hidogenul arsenat, halogenii şi dioxidul de sulf. Oxidul de carbon măreşte activitatea platinei. Amestecul aer-amoniac are 10% NH_3 şi ajunge fără încălzire prealabilă la 780°C.

Procedeul BASF. Catalizatorul de platină este scump. BASF a pus la punct un catalizator pe bază de oxid de fier (III) activat cu oxizi de crom şi bismut. Catalizatorul sub forma unor granule se aşază într-un cuptor de cărămidă refractară de circa 6 m diametru (fig. 198) în pătură uniformă. Amestecul de aer şi amoniac (8%) preîncălzit cu gazele care ies la 250—350°C trece peste catalizator pe o distanţă de 5—6 cm. Randamentul conversiei azotului nu atinge decît 90%.

Răcirea monoxidului de azot care iese se face într-un fascicul tubular de oţel obişnuit, apoi pînă la 200°C într-un fascicul tubular de oţel inoxidabil şi trece printr un refrigerent de oţel inoxidabil răcit cu apă la exterior ajungînd la 50°C.

Gazele se intoduc în turnuri de oxidare şi de absorbţie construite din granit, cărămizi antiacide, oţel inoxidabil, umplute cu bucăţi de granit, inele Raschig de gresie. Apa şi gazele le parcurg în contracurent. Trecerea

gazelor prin turnuri este determinată de ventilatoare și pompe antiacide. Ultimele gaze se rețin într-o soluție de hidroxid de sodiu sau Na_2CO_3 30% formîndu-se azotit și azotat de sodiu. Acidul are concentrația de 55%.

Procedeul Grande Paroisse-Montecatini (1959). Se lucrează la 6—7 atm fără a utiliza oxigen, fabricînd acid de concentație 65—70% și recuperînd energia produsă prin arderea amoniacului. Rolul presiunii este de a micșora instalațiile. Acestea sînt foarte mici în raport cu fortărețele de granit ale uzinelor norvegiene.

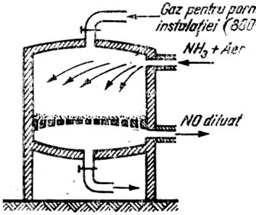


Fig. 198

Acid azotic concentrat. Prin simplă distilare se obține acid pînă la 64,4% (42°Be). O distilare în prezența unui exces (5—7 ori) de acid sulfuric (93—95%) permite concentrarea acidului azotic la 94%. Acidul sulfuric se recuperează încălzindu-l la 300°C, însă cu consum mare de energie. De aceea se preferă astăzi să se separe tetraoxidul de diazot N_2O_4 pur, să se oxideze cu oxigen sub presiune (50 atm) și să se trateze cu cantitatea calculată de apă. Pentru aceasta se oxidează amoniacul cu un slab exces de aer și se condensează rapid majoritatea apei formate, apoi se adaugă aerul necesar și se condensează din nou la —10°C :

$$2NH_3 + 10N_2 + 5/2\,O_2 = 2NO + 10N_2 + 3H_2O$$

$$2NO + O_2 + 4N_2 = N_2O_4 + 4N_2$$

Dioxidul se extrage dizolvîndu-l în acid azotic anhidru care îl eliberează la cald. Este condus în autoclave de aluminiu unde se comprimă cu oxigenul la 50 atm în prezență de acid diluat care aduce cantitatea strict necesară de apă :

$$N_2O_4 + 1/2\,O_2 + H_2O = 2HNO_3$$

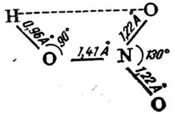
Acesta este acid 100%.

Acid azotic pur. Acidul preparat din azotați conține apă, dioxid de azot, iod, clor, clorură de nitrozil, puțin acid sulfuric. Purificarea se face prin distilare în vase de sticlă cu șlif fără contact cu substanțe organice. Oxizii inferiori se îndepărtează cu un curent de aer sau dioxid de carbon prin acidul cald sau distilînd în prezență de dicromat de potasiu, dioxid de plumb etc. Distilarea poate fi simplă la presiunea obișnuită (A. Potier 1951—1954) sau în proporție anumită cu acid sulfuric la presiune redusă (E. Berl și O. Samtleben-1922). Prin cristalizări succesive se obține sub formă de cristale incolore care se topesc la —41,6°C.

Proprietăți fizice. Acidul azotic anhidru este instabil și greu de manipulat. Densitatea acidului pur este $d_{25}^{4°} = 1{,}50269$ g/ml. Se topește la —41,6°C.

Indicele de refracție este $n_D = 1{,}397167$ la 14,2°C pentru un acid 99,87%. Deoarece se descompune la încălzire, punctul de fierbere nu se cunoaște decît prin extrapolare (~ 86°C).

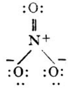
Altă dată s-a admis că acidul azotic HNO_3 este un metaacid derivat de la acidul ortoazotic $N(OH)_5$ care s-ar scrie $HNO_3.2H_2O$. Cunoscută fiind astăzi tendința polihidroxizilor de a pierde apa și împiedicarea sterică aceste idei par depășite. S-a admis și o formulă $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg N-OH$ cu azot pentavalent, în dezacord cu constantele fizice. W. Bragg (1914) i-a determinat prin raze X o structură care demonstrează pentavalența azotului pe care G. N. Lewis o negase.



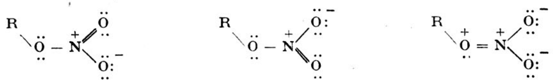
Structura moleculei a fost precizată prin difracție de electoni în stare gazoasă (L. R. Maxwell și V. M. Mosley—1940). Molecula este plană cu distanțe inegale : N—O = 1,22 Å, N—O legat de hidrogen este 1,41 Å, unghiul $\widehat{O-N-O} = 130 \pm 2°$ și unghiurile acestor oxigeni cu cel legat de hidrogen este $115 \pm 1°$.

Acidul azotic solid este cristalizat într-o rețea monoclinică de tip molecular.

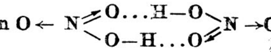
Ionul azotat are o structură perfect simetrică cu distanțe N—O = 1,21Å și unghiuri de 120°, date care prevăd o delocalizare a electronilor. Structura electronică a ionului azotat poate fi considerată ca fiind constituită din trei structuri echivalente de tipul :



Stabilitatea azotaților ionici rezultă din energia de rezonață care apare la interacțiunea acestor trei structuri echivalente. În azotații covalenți, rezonanța legăturii duble se reduce la doi dintre cei trei atomi de oxigen, întrucît a treia structură este mai instabilă datorită sarcinilor formale adiacente de același fel :



Energia de rezonanţă pentru azotaţii covalenţi este deci mai mică decît pentru cei ionici, ceea ce explică stabilitatea lor mai mică. Azotaţii covalenţi ca azotatul de metil conţine legături N—O neegale, două fiind de 1,26 Å şi a treia de 1,36 Å. Unghiurile sînt de asemenea de 118° şi de 125°.

Atît în stare de vapori cît şi în cristal se stabilesc legături de hidrogen fie intermoleculare fie intramoleculare.
Pentru a explica atenuarea benzilor de absorbţie ale grupei HO, s-a admis în primul moment că moleculele de acid azotic sînt legate prin două legături de hidrogen  şi apoi că legăturile de hidrogen se fac cu apa (J. Chédin, S. Fénéant, R. Vandoni 1948—1949). După A. Hantzsch (1925, 1930, 1938) ionizarea acidului azotic se reduce la echilibrul :

$$2HNO_3 \rightleftarrows (H_2NO_3)^+ + NO_3^-$$

Hantzsch s-a bazat pe lipsa benzilor caracteristice acizilor liberi în amestecul sulfonitric. Pe baza lucrărilor lui J. Chédin (1937, 1939, 1944), din efect Raman, se admite că în acidul anhidru există echilibrul :

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2O + NO_2^+ + NO_3^-$$

care poate fi scris şi ca o autoprotoliză (C. K. Ingold, D. J. Millen, H. G. Poole—1946) :

$$2HNO_3 \rightleftarrows (H_2NO_3)^+ + NO_3^-$$

În topitură există echilibrul :

$$H_3O^+ + NO_3^- \rightleftarrows H_2O + O_2NOH$$

Spectrul Raman al acidului liber şi al hidratului cristalin în topitură arată existenţa liniilor caracteristice grupelor NO_3^-, NO_2^+, OH^- (A. Dadie-1931, L. Meland 1933—1934, A. Simon-1938). Aceasta reflectă existenţa echilibrului de mai sus.

În acidul diluat echilibrul se deplasează spre stînga. În acidul lichid predomină O_2NOH însă în spectrul Raman se observă şi linia caracteristică grupei NO_3^-, ceea ce poate fi prevăzut de echilibrele (C. K. Ingold-1950) :

$$2O_2NOH \rightleftarrows [ON(OH)_2]^+ + NO_3^-$$

$$3O_2NOH \rightleftarrows \overset{+}{NO_2} + H_3O^+ + 2NO_3^-$$

care explică conductibilitatea acidului azotic. În stare solidă lipseşte linia caracteristică grupei NO_2. Deci acidul solid are structura $[NO(OH)_2] \cdot NO_3$. S-au preparat săruri ca : $[ON(OH)_2]ClO_4$, $[N(OH)_3](ClO_4)$. Din spectrul de absorbţie în ultraviolet corelat cu cerecetări crioscopice, J. Chédin şi R. Dalmon (1943) arată că ionul nitroniu NO_2^+ nu se găseşte decît în acid foarte concentrat. Cînd acidul conţine 5% apă dispare

linia respectivă din spectrul Raman la 1400 cm^{-1}. Tot pe baza spectrului Raman s-a demonstrat (J. Chédin începînd din anul 1935) că în amestecul sulfonitric apare ionul NO_2^+ care determină nitrarea, și că în aceste amestecuri are loc o ionizare totală cînd cantitatea de apă nu este prea mare

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Pentru această reacție, R. J. Gillespie, E. D. Hughes și C. K. Ingold (1946) au determinat crioscopic un factor al lui van't Hoff 3,77, pe cînd cel teoretic se vede că este patru.

Apa și acidul azotic sînt miscibile în orice proporții în stare lichidă și parțial în alte stări fizice. Se formează hidrați definiți și ușor disociabili în stare gazoasă care există în stare solidă și chiar lichidă. Din variația anormală a densității se trage concluzia că există hidrații : $HNO_3 \cdot H_2O$ (54% HNO_3), $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (77,7% HNO_3) și $2HNO_3 \cdot 3H_2O$. Din determinări de viscozitate se arată că acest sistem are un maxim în jurul valorii $HNO_3 \cdot 2H_2O$. Studiul temperaturii de solidificare (Küster și Kremann — 1904) arată existența a doi hidrați (fig. 199).

Dat fiind faptul că E. Zintl și W. Haucke (1935) nu găsesc cu raze X liniile constituenților, ei conchid că primul hidrat ar fi un acid ortoazotic $O \leftarrow N(OH)_3$. Spectrul IR al $HNO_3 \cdot H_2O$ lichid și al HNO_3

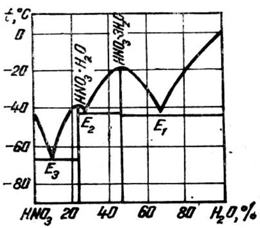


Fig. 199

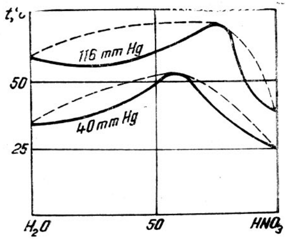


Fig. 200

pur sînt diferite numai sub 2000 cm^{-1}. Nu poate fi vorba de un azotat de hidroniu deoarece röntgenograma acestei combinații diferă de cea a azotatului de amoniu NH_4NO_3. Au putut fi prepararte combinațiile Na_3NO_4, $(CH_3COO)_2N(OH)_3$.

Din studiul echilibrelor între faza lichidă și vapori se trage concluzia că amestecul apă-acid azotic este un azeotrop cu temperatura de fierbere 121,7°C care conține 68,18% acid azotic. Scăderea presiunii deplasează punctul eutectic spre concentrații mai mici de acid azotic (fig. 200). Variația curbelor de conductibilitate se acordă bine cu existența celor doi hidrați

de mai sus. În stare anhidră s-a utilizat ca dizolvant crioscopic pentru apă, anhidridă azotică, azotaţi, acid sulfuric etc.

Sistemul $N_2O_5-H_2O$ prezintă trei puncte azeotrope cu proporţiile de N_2O_5 68%, 85,71% şi 87–88%. Acidul azotic fumans conţine totdeauna cantităţi mari de dioxid de azot care îl colorează în roşu şi îi modifică densitatea :

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2O+2NO_2+1/2\ O_2 \quad K = 6{,}9\cdot10^{-5}(25°C) \text{ şi } K = 4{,}85.10_2(223°C)$$

Descompunerea este influenţată de lumină. În sistemul $N_2O_4-HNO_3$ s-a pus în evidenţă compusul $N_2O_4.2HNO_3$. Analiza termică şi variaţiile de densitate sînt în acord cu această idee.

Densitatea acidului azotic variază cu concentraţia, ceea ce permite determinarea concentraţiei din densitate (tabelul 94). Dintre sistemele ternare de mare importanţă pentru procesele de concentrare, de esterificare, de nitrare este sistemul SO_3, N_2O_5 şi H_2O care stă la baza amestecului sulfonitric.

Tabelul 94. **Variaţia densităţii HNO_3 cu concentraţia**

HNO_3, %	Densitatea	°Bé	HNO_3, %	Densitatea	°Bé
24,85	1,150	18,8	68,4	1,413	42,2
42,10	1,265	30,2	91,1	1,500	48,1
52,80	1,3325	36	99,67	1,520	49,4
61,92	1,3833	40			

Proprietăţi chimice. Proprietăţile chimice ale acidului azotic se pot clasifica astfel: este un monoacid puternic, volatil şi puţin stabil, un oxidant şi un nitrant faţă de combinaţiile organice. Acidul azotic este un compus exoterm. Acidul concentrat conţine totdeauna puţină anhidridă liberă care se disociază în tetraoxid şi oxigen :

$$4HNO_3 = 2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O$$

Densitatea vaporilor arată că la 256°C, disocierea acidului este totală. Oxidul de azot nu poate exista amestecat cu acidul în fază de vapori din cauza reacţiei mult deplasată spre dioxid :

$$NO + 2HNO_3 \rightleftarrows 3NO_2 + H_2O$$

Cinetica descompunerii acidului azotic (H. S. Johnston, L. Foering, Y. S. Tao şi G. H. Messerly (1951), J. L. M. Fréjacques (1951–1953) a fost cercetată manometric şi colorimetric şi poate fi reprezentată de mecanismul probabil :

$$2HNO_3 \rightleftarrows N_2O_5 + H_2O \qquad N_2O_5 \rightleftarrows NO_3^- + NO_2^+$$

$$NO_2 + NO_3 \rightleftarrows NO + NO_2 + O_2 \qquad NO + NO_3 = 2NO_2$$

Acţiunea chimică a acidului azotic depinde de concentraţia sa, deci de constituţia sa ionică. Acidul pur (anhidru) se disociază astfel :

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

ceea ce explică conductibilitatea electrică destul de mare. Acidul azotic este miscibil cu apa în toate proporţiile şi în soluţii diluate se comportă ca un acid puternic, conform ecuaţiei :

$$HNO_3 + H_2O = H_3O^+ + NO_3^-$$

În soluţii concentrate disocierea este mică. Speciile $HNO_3.nH^+$ şi $NO_3^-.nH^+$ s-au postulat în legătură cu frecvenţele Raman, intensităţile molare şi gradul de polarizare la diferite concentraţii. În acid percloric, acidul azotic are o funcţie bazică $HNO_3.nH^+$ (R. S. Gillespie şi J. Graham—1950) :

$$HClO_4 + HNO_3 = H_2NO_3^+ + ClO_4^-$$

Formarea cationului nitroniu în acizi puternici a fost confirmată pe cale optică şi preparativă :

$$HNO_3 + H_2SO_4 = H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

Combinţia $[H_2NO_3]ClO_4$ există în stare cristalină.

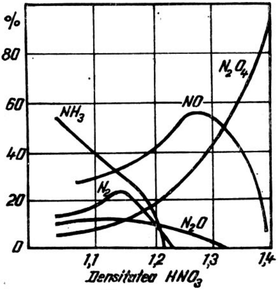


Fig. 201

Dat fiind că se descompune uşor în dioxid şi oxigen înseamnă că are un rol oxidant care se manifestă şi în funcţie de calităţile antagoniste ale reducătorului. Potenţialele normale de oxido-reducere în mediu acid sînt de circa —0,8 la —0,9 V, pe cînd cel în mediu alcalin de —0,01V. De exemplu :

$$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 3H^+ + 2e$$

$$E_0 = -0{,}94 \ \ V$$

Compararea acestor valori arată că acidul azotic este un agent oxidant mai puternic decît acidul azotos. Cu toate acestea acidul azotos reacţionează mai rapid.

Hidrogenul reduce acidul azotic la amoniac numai în prezenţa buretelui de platină. Hidrogenul născînd acţionează în funcţie de concentraţia acidului. Produşii de reacţie dintre fier şi acid azotic (fig. 201) depind de concentraţia acidului azotic (P. C. Freer şi G. O. Higley 1893—1899). Pe măsură ce concentraţia creşte, acidul devine tot mai oxidant.

Iodul este oxidat în acid iodic, sulful în acid sulfuric, selenul şi telurul în acid selenos şi teluros :

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

Fosforul arde în vapori de acid azotic formîndu-se acizii fosforos, fosforic, hipofosforic :

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Acidul azotic atacă cu violenţă, în prezenţa vaporilor nitroşi, arsenul, antimoniul şi bismutul :

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Cărbunele fin divizat este atacat violent cu formare de dioxid de carbon, azot, oxid de carbon, hidrogen şi urme de amoniac. Apa regală :

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

atacă multe substanţe.

Acidul azotic pune bromul şi iodul în libertate din acizii respectivi. Un exces de acid transformă clorurile, bromurile şi iodurile în azotaţi. Hidrogenul sulfurat gazos arde cu explozie în acid concentrat, ca şi amoniacul şi hidrogenul fosforat gazos. Anhidrida sulfuroasă formează cu acidul azotic, sulfat acid de nitrozil. Acizii fosforos şi arsenos sînt oxidaţi la acid fosforic şi arsenic :

$$2HNO_3 + 3H_3AsO_3 = 3H_3AsO_4 + 2NO + H_2O$$

Acidul azotic atacă toate metalele, formînd azotaţi, cu excepţia platinei, rodiului, iridiului şi a aurului. Din reacţie nu se dezvoltă hidrogen ci oxizi de azot din cauza reducerii parţiale a acidului azotic. Viteza reacţiei depinde de natura, puritatea, structura metalului, de concentraţia şi temperatura acidului, de solubilitatea azotatului, de reînnoirea suprafeţei, de influenţa catalitică a vaporilor nitroşi, de impurităţile saline etc. (O w e B e r g-1953). Dacă oxizii rezultaţi sînt solubili în acid azotic, se combină cu aceştia şi formează săruri :

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$

$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Cuprul, argintul şi mercurul se dizolvă în acid azotic concentrat cu dezvoltare de oxid de azot. Zincul, magneziul se dizolvă în acid azotic diluat reducîndu-l parţial la oxid de diazot şi amoniac.

Cu acidul azotic diluat metalele reacţionează obişnuit formînd azotaţi şi hidrogen :

$$Ni + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + H_2$$

Alte metale ca Fe, Cr, Al, Ni, Co care se dizolvă în acid azotic diluat nu sînt atacate de acidul azotic concentrat. Acest fenomen pe care-l

prezintă aceste metale nenobile se numeşte pasivare. Pasivarea se explică uneori prin formarea unei pături protectoare de oxid care face ca metalul să nu se mai dizolve într-un alt acid mai slab care în stare normală îl putea dizolva.

Atacul metalelor a fost explicat admiţînd că este vorba de o oxidare urmată de o salifiere sau de deplasarea hidrogenului urmată de reducerea acidului de hidrogenul născînd sau admiţîndu-se o teorie electrolitică cu apariţia unor pile locale datorită eterogenităţii inevitabile a metalelor. Rolul particular al acidului azotos ar consta în întreţinerea şi depolarizarea pilelor locale.

Cromul are potenţialul normal de oxidare —0,51 V, ocupînd o poziţie între zinc şi fier. Atunci cînd se pasivează, potenţialul de oxidare devine 1,3 V şi se găseşte între mercur şi aur. Devine în acest fel un metal nobil.

Pe fenomenul de pasivare a aluminiului se bazează întrebuinţarea vagoanelor cisternă din aluminiu (99,8%) pentru transportul acidului azotic.

Acidul azotic dizolvă argintul fără a ataca aurul, ceea ce serveşte la separarea acestor metale (apă de separare). Aurul şi platina care nu sînt atacate de acidul azotic sînt atacate de un amestec format dintr-o parte acid azotic şi trei părţi acid clorhidric (apă regală clorurantă), ambii concentraţi. Acţiunea dizolvantă se datoreşte clorului care se dezvoltă şi reactivităţii clorurii de nitrozil :

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Metalele care reduc acidul azotic la amoniac, au un potenţial normal negativ faţă de soluţia sărurilor lor şi deci o presiune de dizolvare superioară hidrogenului, iar metalele care nu reduc acidul azotic cu formare de amoniac sau hidroxilamină, sînt atacate numai în prezenţa produşilor nitroşi ; potenţialul lor este superior soluţiilor lor şi se polarizează în contact cu lichidul, iar acidul azotos are rolul de depolarizant (Cu, Hg, Ag) (E. Divers-1905, E. S. Hedges-1930). Cu mercurul se obţine cantitativ oxid de azot iar cu celelalte metale (Cu, Ag) un amestec de N_2O_4, N_2O şi N_2 :

$$2HNO_3 + 6Hg + 3H_2SO_4 = 3Hg_2SO_4 + 2NO + 4H_2O$$

Este suficient să se măsoare volumul de oxid de azot pentru a determina cantitatea de acid dintr-o soluţie (nitrometrul Lunge).

Adiţia unor doze de anumite elemente la metale le face foarte rezistente la atacul acidului azotic.

Ferosiliciul (Si $>$ 14%) este atacat mult mai greu decît oţelul. Această fontă este casantă şi greu de lucrat. Se preferă oţelurile de fier-crom-nichel. La fel se comportă aliajul V2A (Cr 20,4%, Ni 8,6%).

Acidul azotic transformă oxizii inferiori (SnO) în oxizi superiori, dacă compusul rezultat are rolul de bază slabă sau de anhidridă acidă. În caz contrar se obţine azotatul metalului în stare de oxidare maximă

(Cu, Hg, Fe). Sărurile de fier (II), de titan (III), de cupru (I), de staniu (II), de mercur (I), sînt oxidate :

$$CuNO_3 + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$

Sărurile de mangan (II) nu sînt oxidate deoarece potenţialul lor de oxido-reducere este —1,51 V, prea mare în valoare absolută. Prin topirea sulfatului de mangan divalent cu azotat de potasiu şi carbonat de sodiu acestea se oxidează la manganat de sodiu de culoare verde, dacă oxidantul este în exces :

$$MnSO_4 + 2KNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$$

Acidul azotic oxidează substanţele organice. Terebentina, lemnul, paiele se aprind. Aldehida formică şi acidul formic trec în dioxid de carbon. Alcoolii trec în cetone sau acizi. Alcoolul se transformă în glioxal, acetilena în acid oxalic. Alcoolii se pot transforma în esteri azotici, hidrocarburile se nitrează :

$$ROH + HNO_3 \rightleftharpoons RNO_3 + H_2O$$

$$RH + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$$

Acidul azotic amestecat cu acid sulfuric transformă naftalina în nitronaftalină. Hidrocarburile parafinice se nitrează cu acid azotic diluat în fază gazoasă (A. Haas şi colab. 1934). Cu metanul la 400—450°C are loc reacţia :

$$CH_4 + HNO_3 = CH_3NO_2 + H_2O \qquad \Delta H = 52 \text{ kcal}$$

Compuşii respectivi sînt explozivi. Astfel trinitratul de glicerină, numit impropriu nitroglicerină este sensibil la şocuri şi la căldură :

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HONO_2 \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2O$$

Acesta se descompune conform ecuaţiei :

$$2C_3H_5(ONO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + 1/2O_2$$

Asupra hidrocarburilor aromatice are acţiune nitrantă. Toate aceste reacţii au loc în fază lichidă şi sînt catalizate de acizi Lewis ca acidul sulfuric concentrat sau trifluorura de bor. Se admite că acidul catalizator activează molecula de acid azotic astfel încît să apară ionul nitril NO_2^+, care atacă nucleul benzenic deplasînd un proton. Ionul este un agent electrofil :

$$HONO_2 + A = A:OH^- + NO_2^+$$

$$NO_2^+ + C_6H_6 = C_6H_5NO_2 + H^+$$

$$A:OH^- + H^+ = A + H_2O$$

Cînd nitrările au loc în fază gazoasă mecanismul are loc prin radicali liberi. Amestecul sulfonitric se comportă ca acid azotic concentrat, deoarece acidul sulfuric imobilizează apa din reacțiile pe care le provoacă acidul azotic. La atacul metalelor, concurența celor doi acizi face uneori să apară pe suprafața metalului un compus insolubil protector.

Azotații. Acidul azotic este un electrolit puternic așa cum rezultă din valoarea căldurii de neutralizare (13,9 kcal). Întrucît este un acid monobazic formează un singur fel de săruri. Formula lor generală este $M'NO_3$. Curent se numesc azotați. Există și azotați bazici. Azotații se prepară prin acțiunea acidului asupra metalelor (Cu, Ag, Hg), a oxizilor (CuO, PbO) a unor carbonați sau hidroxizi ($CaCO_3$) :

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Ei se obțin din soluții prin evaporare. Apar de obicei azotații metalelor în stări de valență superioare. Ionul NO_3^- este incolor.

Azotații se clasifică în două grupe : covalenți și ionici. Primii sînt esteri ai acidului azotic. Aceștia pot fi reprezentați prin formula $RONO_2$, ca și azotatul de fluor gazos și exploziv, $FONO_2$. Azotații covalenți sînt mai puțin stabili decît azotații ionici.

Toți azotații neutri sînt solubili în apă. Unii sînt foarte higroscopici (NH_4NO_3, $NaNO_3$). Cei ai metalelor alcaline sînt anhidri. Cei ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt hidratați cu atît mai puțin cu cît sînt mai grei. Mulți azotați sînt hexahidratați (Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Cd). Azotații pămînturilor rare, cei de Fe, Al, Cr cristalizează cu nouă molecule de apă $M(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Deoarece acidul azotic este un acid puternic, azotații nu suferă o hidroliză apreciabilă în soluție apoasă. În consecință, sărurile sale se pot prepara ușor în soluție prin metode uzuale. O oarecare dificultate prezintă prepararea azotaților cationilor care sînt agenți reducători puternici, întrucît acidul azotic are acțiune oxidantă. Aceștia se obțin din sulfați și azotat de bariu sau de plumb ($Fe(NO_3)_2$). La deshidratare, azotații bazelor slabe hidrolizează (metale trivalente și chiar divalente). Se formează săruri bazice : $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3ZnO$ etc. Azotatul de argint și azotatul de taliu se topesc fără descompunere. Cei ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase trec în azotiți :

$$2MNO_3 \rightleftarrows 2MNO_2 + O_2$$

Azotații metalelor grele formează prin disociere termică oxizi sau metal :

$$2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + O_2 + 2PbO$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Datorită proprietății lor de a ceda oxigen prin încălzire, azotații se întrebuințează ca oxidanți la temperaturi înalte (topituri oxidante). O serie de azotați se topesc fără descompunre : NH_4NO_3 (170°C), $LiNO_3$ (264°C), $NaNO_3$ (314°C), KNO_3 (339°C) etc.

Toți azotații sînt ușor solubili în apă cu excepția azotaților unor cationi complecși care au solubilitate limitată. Cel mai insolubil azotat este cel de nitron. Solubilitatea azotaților crește cu temperatura.

Există un mare număr de azotați ai unor ioni complecși. Ei sînt în general solubili, însă mult mai insolubili decît sărurile simple din cauza creșterii volumului cationului (exemplu : $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$. Ionul NO_3^- intră rar în sfera interioară cu rol de ligand monodentat în $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ sau bidentat în $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ sau $[Co(NO_3)_6]^{3-}$ etc.

Interesante sînt sărurile duble pe care le dau azotații de magneziu și bismut cu azotatul metalelor din grupa pămînturilor rare, de tipul : $2M'''(NO_3)_3 \cdot 3M''(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ care se aseamănă cu alaunii și pot fi formulați ca niște combinații complexe $M''_3[M'''(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$. Aceștia servesc la separarea pămînturilor rare. S-au obținut și produși de adiție ai azotaților cu acidul azotic care pot fi considerați ca acizi ai sărurilor duble. De exemplu, $Au(NO_3)_3 \cdot HNO_3$ sau $H[Au(NO_3)_4]$. Azotatul de sodiu este folosit în agricultură și în industria explozivilor. Azotatul de potasiu nu este higroscopic și se preferă celui de sodiu la fabricarea pulberii negre. Pulberea neagră constă dintr-un amestec de 75% KNO_3, 10% S și 15% C. Reacția generală de descompunere este :

$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S \qquad \Delta H = -169 \text{ kcal}$$

Amestecuri de azotați ai metalelor alcaline formează băi cu temperatură de topire joasă. Soluțiile neutre sau alcaline ale azotaților sînt oxidanți mult mai slabi decît acidul azotic. Acționează asupra reducătorilor energici (hidrogen născînd) putîndu-se reduce chiar pînă la amoniac.

Ortoazotații. Azotații obișnuiți sînt niște metaazotați. Se cunosc sărurile unui acid inexistent, care este de fapt un hidrat al acidului azotic H_3NO_4. Acestea se numesc ortoazotați sau tetraoxoazotați (V). Sarea de sodiu se obține topind azotatul de sodiu cu oxid de disodiu :

$$NaNO_3 + Na_2O \overset{250°C}{=} Na_3NO_4$$

În prezența apei, ortoazotații hidrolizează ușor trecînd în azotați normali :

$$Na_3NO_4 + H_2O = 2NaOH + NaNO_3$$

Proprietăți fiziologice. Azotații nu sînt toxici în general. Au o acțiune diuretică. Acidul azotic are acțiune corosivă. Azotații de potasiu, plumb și bariu au acțiune toxică. Vaporii acidului acționează asupra mucoaselor, iar lichidul produce răni grave. Inhalarea vaporilor este periculoasă, mai ales în prezența vaporilor nitroși. Acidul azotic atacă epiderma (reacția xantoproteică). Intoxicațiile cu acid azo-

tic se manifestă printr-o dilatare a vaselor, o scădere a presiunii sanguine, fenomene de narcoză etc.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e. Tratat cu acidul sulfuric de concentraţie medie, la cald, în prezenţa unei lame de cupru degajă oxizi de azot care colorează atmosfera în roşu. Zincul în mediu alcalin, aliajul Dewarda, bronzul de aluminiu cu zinc reduc acidul azotic la amoniac. Cu sulfatul de fier (II) formează la limita cu acid sulfuric concentrat o coloraţie brună (inelul brun). O soluţie sulfurică de brucină (0,1%) sau de difenilamină (0,3%) formează o coloraţie albastră (sensibilitate $0{,}50 \cdot 10^{-7}$). Acestea sînt şi reacţii spectrofotometrice (S. J. M e l l e t t e, W.A. B r o d s k y şi L. J r. P a l m e r — 1953). Din amestecul de azotiţi şi azotaţi, acidul azotos se distruge cu o soluţie de uree în acid sulfuric diluat:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

Poate fi determinat gravimetric cu difenil-endanilo-dihidrotriazol (nitron). Acidul azotic se poate doza şi gazvolumetric pe baza reacţiei:

$$NaNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl = NaCl + 3FeCl_3 + 2H_2O + NO$$

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Acidul azotic se foloseşte la fabricarea acidului sulfuric în camerele de plumb, a acidului fosforic, oxalic, a îngrăşămintelor (azotat de amoniu, calciu etc.) şi a coloranţilor organici.

Acidul azotic serveşte la fabricarea cauciucului şi a explozivilor: fulmicoton, nitroceluloză, nitroglicerină şi derivaţii săi (dinamită, balistită), trotil, acid picric şi pentrită (tetranitropentaeritrită), exogen sau T_4 (trimetilentrinitroamină) etc. Unii explozivi se pot descompune, deflagra sau detona după condiţiile reacţiei. Azotatul de amoniu se descompune încălzit la 170°C, deflagrează la o temperatură mai înaltă şi detonează sub influenţa unei capse cu fulminat de mercur. Procesele pot fi reprezentate prin reacţiile:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O\ (vap) \qquad \Delta H = -30\ \text{kcal/mol}$$

$$2NH_4NO_3 = N_2 + 2NO + 4H_2O\ (vap)$$

$$2NH_4NO_3 = O_2 + 2N_2 + 4H_2O\ (vap) \qquad \Delta H = -100\ \text{kcal/mol}$$

Pulberile servesc la aruncarea proiectilelor, iar explozivii la spargeri.

Acidul azotic se utilizează la fabricarea celuloidului, colodiului, a mătăsii artificiale, a nitroderivaţilor. Se mai utilizează la prepararea fulminatului de mercur, la lipirea şi prelucrarea metalelor preţioase. Se transportă în damigene de sticlă puse în lăzi cu kieselgur, în vase de aluminiu, oţel inoxidabil (V2A) sau gresie.

Azotatul de fluor FNO_3. Se obţine azotatul de fluor trecînd bulă cu bulă fluor, la temperatura ordinară, prin acid azotic anhidru (G. H. C a -

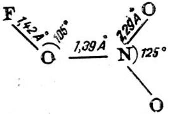
d y — 1934, O. R u f f și W. K w a s n i k — 1935) sau prin azotat de potasiu la cald D o n M. Y o s t și A. B e e r b o w e r — 1935):

$$F_2 + HNO_3 = HF + FNO_3$$

$$F_2 + KNO_3 = KF + FNO_3$$

Produsul se purifică condensînd gazul cu zăpadă carbonică și distilînd fracționat în vid.

Este un gaz care se lichefiază și se solidifică sub forma unei mase incolore ce se topește la —175°C. Fierbe la —45,9°C. Prin difracție de electroni i s-a atribuit o structură analogă acidului (L. P a u l i n g, L. O. B r o c k w a y — 1937). Distanța F—O este mai mare decît pentru o legătură covalentă (1,30 Å) ceea ce indică un caracter ionic:



Azotatul de fluor este instabil și explodează, mai ales la încălzire, șoc sau fără cauze aparente. Pune iod în libertate din iodura de potasiu. Cu hidroxidul de sodiu 20% are loc reacția:

$$2FNO_3 + 4NaOH = 2NaNO_3 + 2NaF + 2H_2O + O_2$$

Este foarte oxidant față de substanțele organice care îl fac să explodeze. Metalele nu sînt atacate în soluție. Unele sînt oxidate (Ag^+ este oxidat la Ag_2O_2, VO^{2+} se oxidează la VO_4^{3-} și Mn^{2+} la MnO_4^- în prezența ionilor Ag^+).

Trioxidul de azot. P. G. H a u t e f e u i l l e și J. C h a p p u i s (1881) au preparat, prin descărcări obscure sau scîntei asupra unui amestec de azot și oxigen răcit, un compus cristalin căruia i-au atribuit formula N_2O_6. Vaporii slab colorați se descompun în anhidridă azotică, apoi în dioxid. Prin acțiunea ozonului asupra vaporilor nitroși sau din anhidridă azotică și ozon se obține același compus (H. J. S c h u m a c h e r și G. S p r e n g e r — 1928, 1931). R. S c h w a r z și H. A c h e n b a c h (1935) l-au preparat din dioxid de azot și oxigen ($O_2/NO_2 = 20$) prin descărcări electrice sub un milimetru presiune, condensîndu-l cu aer lichid.

Posedă un spectru de absorbție caracteristic din care cîteva linii coincid cu ale ozonului. Analiza compusului instabil cu clorură de staniu (II) indică formula N_2O_6. Studii cinetice indică existența radicalilor NO_4 și NO_3 (R. A. O g g — 1953). Ultimul s-a pus în evidență în piroliza pentaoxidului de diazot.

Acidul peroxoazotic. Tratînd o soluție concentrată de azotat de potasiu cu peroxid de potasiu P i n e r u a - A l v a r e z (1906) a obținut un lichid alcalin din care a precipitat cu alcool o combinație căreia i-a atribuit formula KNO_4. F. R a s c h i g (1907) a reușit să prepare acid peroxoazotic din acid azotos și apă oxigenată:

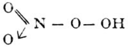
$$HNO_2 + 2H_2O_2 = HNO_4 + 2H_2O$$

Este probabil ca în această reacţie să apară acid peroxoazotos (I. T r i f o n o f f — 1922). Asupra reacţiei acţionează lumina (E. A b e l — 1952).

Acidul peroxoazotic a fost izolat de J. d'A n s şi H. F r i e d r i c h (1911) dizolvînd anhidrida azotică în apă oxigenată anhidră şi evaporînd în vid acidul azotic format :

$$(N_2O_5 = NO_2^+ \cdot NO_3^-) + H^+ \ OOH^- = NO_2OOH + HNO_3$$

Acest rezultat a fost confirmat de S c h w a r t z (1948) care îi atribuie pe această bază structura :



F. F i c h t e r şi E. B r u n n e r (1929) l-au preparat în soluţie, oxidînd azotitul de sodiu 2% cu fluor. Se admite formarea intermediară a peroxidului de nitroniu care hidrolizează :

$$O_2N-O-O-NO_2 + H_2O = NO_2(O-OH) + NO_2OH$$

Acidul lichid pur este instabil, exploziv şi cu miros de clorură de var. Oxidează anilina la nitrobenzen. În soluţie apoasă se descompune în aproximativ o oră. Acest peroxoacid hidrolizează lent în soluţie :

$$NO_2OOH + HOH = NO_2OH + HOOH$$

Peroxoazotaţii metalelor grele sînt insolubili. Ei se obţin prin dublă descompunere. Cei mai mulţi sînt incolori (Pb^{2+}, Ag^+, Hg^+, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}), cei de Mn^{2+} şi Co^{2+} sînt roz. Cel de fier (II) este verde şi cel de fier (III) roşu. Spre deosebire de acidul azotic, acidul azotos şi apa oxigenată, acidul peroxoazotic pune brom în libertate dintr-o soluţie de bromură de potasiu.

COMBINAŢIILE AZOTULUI CU SULFUL ŞI SELENUL

Se cunosc următoarele sulfuri ale azotului : N_4S_4, N_2S_5, NS_2 şi s-a semnalat şi N_2S_4 (M. G o e h r i n g—1952). S-a preparat numai selenura N_4Se_4. De asemenea se cunosc oxisulfuri, halogeno-sulfuri.

Tetrasulfura de tetraazot. A fost semnalată de E. G r e g o r y (1835—1836) şi E. S o u b e i r a n (1838) în reacţia dintre amoniac şi diclorură de sulf. M. J. F o r d o s şi A. G e l i s (1850—1851) şi L. M i c h a e l i s (1870) au preparat-o pură.

Se tratează o soluţie benzenică de diclorură de sulf 15% răcită cu gheaţă, cu un curent de amoniac, 4—5 ore (O. R u f f, E. G e i s e l şi J. T h i e l e—1904—1905). Lichidul şi vaporii trec prin tente diferite :

$$6SCl_2 + 16NH_3 = N_4S_4 + 2S + 12NH_4Cl$$

Clorura de amoniu se îndepărtează cu apă răcită cu gheață, apoi se recristalizează din disulfură sau tetraclorură de carbon în care este mai puțin solubilă decît sulful. Sulful se mai poate extrage cu benzen într-un Soxhlet. Se purifică și prin sublimare la 100°C. Se mai poate obține prin acțiunea sulfului asupra amoniacului lichid (H. M o i s s a n-1901) :

$$10S + 16NH_3 \rightleftarrows 6\,(NH_4)_2S + N_4S_4$$

Se precipită sulful nereacționat cu iodură de argint, se filtrează, se evaporă și se formează tetrasulfura de tetraazot pură.
S-a mai obținut în reacția de descompunere termică a amidosulfonatului de bariu :

$$4\,Ba\,(NH_2SO_3)_2 = 4BaSO_4 + N_4S_4 + 8H_2O + 2N_2$$

S-a obținut prin descărcări obscure într-un amestec de vapori de sulf și azot alături de N_2S_5 lichidă și de polimerul $(NS_2)_n$. Se extrage cu disulfură de carbon sulful și sulfura lichidă și apoi cu eter polimerul. La 100°C reziduul $(NS_2)_n$ furnizează din nou tetrasulfură de tetraazot :

$$12NS_2 = N_4S_4 + 4N_2S_5$$

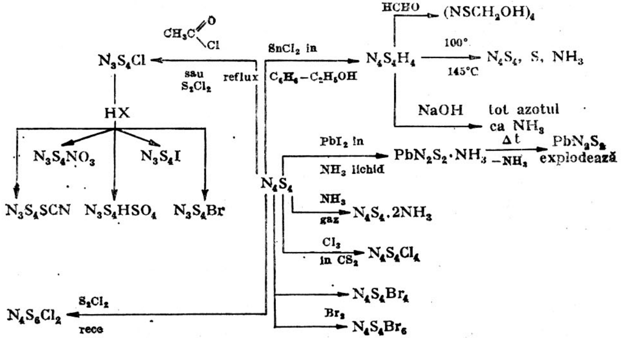
Sulfura solidă formează cristale galbene roșcate, monoclinice sau rombice care se topesc la 178°C. Cristalele explodează la șoc și la încălzire. Este o combinație mult mai endotermă (—130 kcal pentru $(NS)_4$) decît corespunde la patru molecule de oxid de azot (—86 kcal). Este foarte puțin solubilă în alcool, eter, amoniac. Crioscopic și ebulioscopic se indică formula N_4S_4. Măsurătorile crioscopice s-au făcut în naftalină și benzen și cele ebulioscopice în cloroform, benzen și disulfură de carbon. Hidrolizează cu apa și în mediu alcalin :

$$2N_4S_4 + 15H_2O = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3$$

$$N_4S_4 + 6KOH + 3H_2O = 4NH_3 + 2K_2SO_3 + K_2S_2O_3$$

E. R. L i p p i n c o l t și M. C. T o b i n (1951) reducînd soluțiile calde, benzenice cu clorură stanoasă alcoolică obțin după recristalizare, în piridină amestecată cu benzen, compusul $(NHS)_4$ care fixează aldehida formică formînd $(NS—CHOH)_4$. Tetrahidrotetrasulfura de tetraazot obținută de A. M e u w s e n (1929) a fost considerată ca un compus ciclic cu hidrogen la sulf pe cînd din spectrul în infraroșu, cercetătorii de mai sus o consideră un compus ciclic cu hidrogen la azot.

Compuşii formaţi de N_4S_4 pot fi schematizaţi în modul următor :



Tetrasulfura de tetraazot formează compuşi de adiţie cu multe halogenuri : $N_4S_4 \cdot 2S_2Cl_2$; $N_4S_4 \cdot SCl_2$; $3N_4S_4 \cdot 2SCl_2$; $N_4S_4 \cdot Ti_2Cl_6$; $N_4S_4 \cdot TiCl_4$ etc. M. Goehring şi H. Hohenschutz (1954) a preparat compusul $N_4S_4 \cdot 4SO_3$ care s-ar obţine prin adiţia la azot a anhidridei sulfurice. M. Goehring şi D. Voigt (1953) au disociat tetrasulfura de tetraazot în N_2S_2 încălzind-o pe o plasă de argint. Transformă tetracarbonilul de nichel $Ni(CO)_4$ în tetratiazil de nichel $Ni(NS)_4$.

Tetrasulfura de tetraazot a fost formulată de O. Ruff şi E. Geisel (1905) ca $S = S\begin{cases} N - S \equiv N \\ N - S \equiv N \end{cases}$ pe baza unor reacţii.

A. Meuwsen (1929) consideră $N\begin{cases} SH = N - SH \\ SN - N = SH \end{cases}N$ din care ar deriva azotura ca un policiclu cu legături directe între sulf $N\begin{cases} S = N - S \\ | \quad\quad\quad | \\ S - N = S \end{cases}N$. Difracţia razelor X indică structura din fig. 202 (Clark).

Pentasulfura de diazot. A fost preparată de W. Muthmann şi A. Clever (1896—1897) pe baza reacţiei :

$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + (CNS)_2 + S$$

Este un lichid roşu închis de densitate 1,901 la 18°C. Se solidifică la circa —15°C. Apa o descompune în sulf şi amoniac în contrast cu modul cum reacţionează pentaoxidul de diazot. Se descompune cu explozie la încălzire.

Disulfura de azot $(NS_2)_n$. Evaporînd la 125°C amestecul lichid de sulf și tetrasulfură de tetraazot se depune pe pereți un lichid cu aspect de brom de formulă NS_2 sau $(NS_2)_2$ sau $(NS_2)_4$ (F. L. U s h e r—1925). Depozitul de pe pereți spălat cu eter lasă o pulbere neagră de compoziție NS_2 care se descompune la 100°C :

$$12NS_2 = N_4S_4 + 4N_2S_5$$

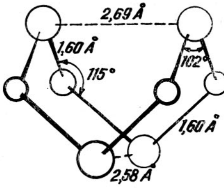


Fig. 202

Tetraselenura de tetraazot N_4Se_4. Tetraselenura de tetraazot s-a obținut din clorură de selen Se_2Cl_2 și amoniac în disulfură de carbon. Este un comps galben-oranj, higroscopic, foarte exploziv, microcristalin și puțin solubil în apă. Din amoniac lichid și bromură de telur s-a obținut substanța N_4Te_3. În contact cu apa explodează.

Halogenosulfuri de azot. Tratînd cu clor sau brom o suspensie de N_4S_4 în disulfură de carbon se obțin la răcire compuși de tipul $N_4S_4X_4$.

Prin acțiunea halogenurilor de sulf S_2X_2 asupra sulfurii N_4S_4 în disulfură de carbon se obțin derivați halogenați de la ionul $N_3S_4^+$ privit ca tiotritiazil $[S(SN)_3]^+$. Acestea sînt săruri bine cristalizate, stabile la rece. Se cunosc N_3S_4Cl, N_3S_4Br, N_3S_4I, $N_3S_4(SCN)$, $N_3S_4NO_3$ și $N_3S_4HSO_4$.

Oxisulfuri de azot. M. G o e h r i n g, H. H o h e n s c h u t z și J. E b e r t (1954) au oxidat sulfura N_4S_4 cu trioxid de sulf și au obținut compuși de adiție cu două și patru molecule de anhidridă sulfurică. Aceștia trec în $N_2O_2S_2$.

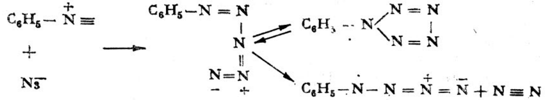
Trecînd un curent dioxid de sulf peste N_4S_4 în diclorură de tionil la fierbere M. G o e h r i n g și J. H e i n k e (1953) au obținut $N_2O_2S_3$. Dizolvanții organici anhidri o dizolvă. La aer umed se descompune :

$$2N_2O_2S_3 = N_4S_4 + 2SO_2$$

COMBINAȚII CICLICE ALE AZOTULUI

Azotul formează homocicluri, cicluri alternante cu bor, siliciu, fosfor, arsen, sulf și heterocicluri propriu-zise. Cea mai mare importanță o prezintă cilurile alternante cu bor, fosfor și sulf.

Homocicluri cu azot. I. U g i și R. H u i s g e n (1956, 1958) au arătat că se pot obține pentazoli arilici din săruri de arildiazoniu și azide anorganice :



Existenţa triazenului N_3H_3 şi tetrazenului N_4H_4 s-a pus în evidenţă prin spectrografia de masă (S. N. F o n e r şi L. R. H u d s o n—1958). Homociclurile azotului sînt foarte instabile.

Cicluri alternante cu bor şi azot. A. S t o c k şi E. P o h l a n d (1926) au descoperit borazolul $B_3N_3H_6$ care se mai numeşte benzen anorganic. Autorii de mai sus au descompus termic la 200°C diamoniacatul diboranului :

$$3B_2H_6 \cdot 2\,(NH_3) = 2\,HB\langle{}^{NH-BH}_{NH-BH}\rangle NH + 12H_2$$

Altă metodă constă în încălzirea tetraboranului cu amoniac (A. S t o c k, E. W i b e r g, H. M a r t i n i—1930) :

$$B_4H_{10} + 4NH_3 = 4/3\,(BNH_3)_3 + 5H_2$$

Tetrahidroboratul de litiu reacţionează cu clorura de amoniu la 290—300°C şi cu o soluţie eterică de triclorborazol formînd borazol cu randamente mari :

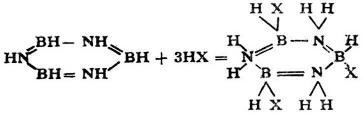
$$3LiBH_4 + 3HN_4Cl = B_3N_3H_6 + 9H_2 + 3LiCl$$

$$Cl_3B_3N_3H_3 + 3LiBH_4 = B_3N_3H_6 + 3/2\;B_2H_6 + 3LiCl$$

Borazolul este un lichid incolor, volatil, cu miros aromatic. Fierbe la 328°C şi se topeşte la 215°C. Are o densitate de 0,81. Constanta lui Trouton este normală. Constantele fizice se aseamănă cu cele ale benzenului. Descompunerea termică devine apreciabilă abia la 800—900°C cu formarea unui polimer :

$$xB_3N_3H_6 = 3(BNH)_x + 3\,\frac{3x}{2}\,H_2$$

Apa descompune borazolul cu formare de acid boric $B(OH)_3$, amoniac şi hidrogen. Borazolul adiţionează acid clorhidric, bromhidric, alcool metilic :



Aceşti compuşi pierd uşor hidrogen transformîndu-se în $B_3N_3H_3X_3$ care adiţionează alte trei molecule HX cu halogen în aceeaşi poziţie formînd $B_3N_3X_6H_6$.

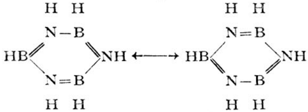
Borazolul este un reducător puternic. Reduce permanganatul de potasiu la săruri de mangan (II) şi sărurile de cobalt şi nichel divalente.

Un compus de compoziţie $B_3N_3H_6$ poate avea sute de formule liniare sau ciclice. Hidroliza trimetilborazolului cu formare de metilamină dove-

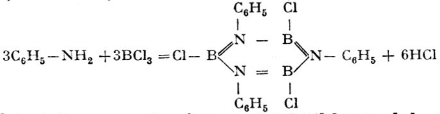
deşte că metilul este legat de azot, adică în borazol fiecare azot este legat de un atom de hidrogen :

$$B_3N_3H_3(CH_3)_3 + 9H_2O = 3B(OH)_3 + 3H_2N-CH_3 + 3H_2$$

Un alt derivat trimetilic al borazolului formează prin hidroliză acid metilboric şi amoniac, ceea ce arată că fiecare bor, în borazol, este legat de un hidrogen (H. I. Schlessinger, L. Horwitz şi A. B. Burg—1936). Structura borazolului a fost dovedită prin studii electronografice (S. H. Bauer şi K. P. Koffin—1955), spectre Raman şi în infraroşu. Distanţele B—N = 1,44 Å sînt mai mici decît legătura simplă B—N = 1,56 Å, ceea ce indică un caracter de dublă legătură. Se admite o rezonanţă ntre două structuri de tip Kékulé ca şi în benzen :



Se cunosc numeroşi derivaţi organici substituiţi fie la bor, fie la azot. Astfel se obţin N-alchil-derivaţi, mono- di- şi trisubstituiţi, încălzind diboran cu amine. Prin condensarea halogenurilor de bor cu amine se obţin derivaţi substituiţi la ambii atomi :

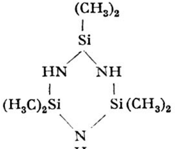


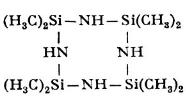
Trietil-borul tratat cu amoniac formează trietil-borazolul :

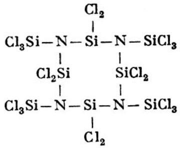
$$3B(C_2H_5)_3 + 3NH_3 = (C_2H_5)_3B_3N_3H_3 + 6C_2H_6$$

Derivaţii borazolici sînt compuşi stabili, deobicei, în stare solidă la temperatura obişnuită.

Cicluri alternante cu siliciu şi azot. Aceşti compuşi sînt puţin studiaţi. S. O. Brewer şi C. P. Haber (1948) au obţinut, în reacţia dintre dimetil-diclorsilan şi amoniac, hexametil-ciclotrisilazan şi octametil-ciclotetrasilazan sau prin amonoliza tetraclorurii de siliciu ultimul compus de mai jos :







S-a arătat electronografic că primul compus are o structură scaun.

Cicluri alternante cu fosfor și azot. J. Liebig și F. Wöhler (1834) au studiat reacția dintre pentaclorura de fosfor și amoniac sau săruri de amoniu. H. Laurent (1850) a arătat că formula compusului format este Cl_2PN. J. H. Gladstone și J. D. Holmes (1864) au preparat compusul pe altă cale și din densitatea de vapori au arătat că este un trimer $(Cl_2PN)_3$:

$$PCl_5 + NH_2HgCl = Cl_2PN + HgCl_2 + 2HCl$$

N. H. Stokes (1895—1897) a obținut tetra, penta, hexa și heptamerul combinației $(Cl_2PN)_n$ și a formulat ciclic trimerul și tetramerul. R. Schenck și G. Römer (1924) au preparat trimerul și tetramerul fierbînd o soluție de pentaclorură de fosfor în tetracloretan cu refrigerent ascendent și cu cantitatea calculată de clorură de amoniu timp de 20 ore. Se evaporă dizolvantul în vid, iar $(Cl_2PN)_3$ și $(Cl_2PN)_4$ se separă prin distilare în vid. Trimerul se mai obține și pe baza reacțiilor :

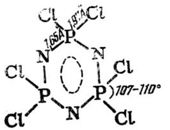
$$P_3N_5 + 3Cl_2 = (Cl_2PN)_3 + N_2$$

$$3P_4N_6 + 12Cl_2 = 4(Cl_2PN)_3 + 3N_2$$

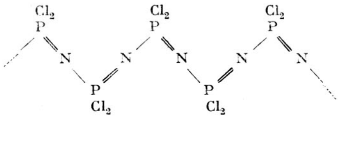
$$3Mg_2PN_3 + 9Cl_2 = (Cl_2PN)_3 + 6MgCl_2 + 3N_2$$

Prin cromatografie pe coloană se separă ușor clorurile de fosfornitril polimere.

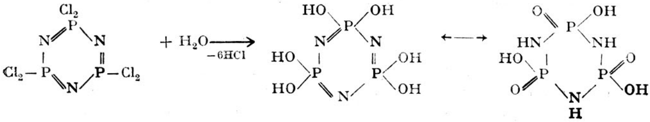
Hexaclorura de trifosfornitril $Cl_6P_3N_3$. Această combinație se prezintă sub formă de plăci hexagonale sau rombice care se topesc la 114°C și lichidul fierbe la 256°C sub presiune de 760 mm Hg. Substanța se dizolvă în dizolvanții organici. Un studiu electronografic și röntgenografic (L. O. Brockway și W. M. Bright—1943) confirmă structura plană și ciclică :



Distanța din ciclu P—N este intermediară între cea a legăturii simple P—N = 1,76 Å și duble P = N = 1,57 Å, ceea ce se explică printr-o stare de rezonanță ca și în cazul benzenului. Spectrul Raman, în infraroșu și ultraviolet confirmă aceste concluzii. Prin încălzire la 225°C în difenil, clorura de fosfornitril se transformă prin polimerizare în „cauciuc anorganic" elastic cu structură (K. N. Meyer, G. W. Pankow—1936) :



Cu apa, hexaclorura de trifosfornitril hidrolizează formîndu-se acid trimetafosfinic :



În mod analog se comportă cu fenolii, alcoolii şi triolii. Prin analogie lucrînd în amoniac lichid se înlocuiesc parţial sau chiar total atomii de clor. În acest sens s-a obţinut $(NH_2)_6 P_3N_3$. S-au obţinut substituţii cu azida de sodiu $(N_3)_6P_3N_3$ cu hidrazina $(H_2N-NH)_6P_3N_3$, cu sulfocianura de potaiu $(SCN)_6P_3N_3$ etc. Hexabromura de trifosfornitril a fost obţinută prin reacţii asemanătoare (H. G r i m m e—1926) :

$$PBr_5 + NH_4Br = Br_2PN + 4HBr$$

Hexafluorura de trifosfornitril $F_6P_3N_3$ a fost obţinută de M. W a l t e r (1939) prin fluorurarea cu difluorură de plumb a clorurii, iar F. S e e l şi J. L a n g e r (1956—1958) au substituit clorul cu fluor lucrînd cu fluorsulfinatul de potasiu în nitrobenzen :

$$Cl_2PN + 2KSO_2F = F_2PN + 2KCl + 2SO_2$$

Determinarea masei moleculare pledează pentru trimer. Se cunosc clorofluoruri, clorobromuri de fosfornitril. Se cunoasc o serie de derivaţi organici trifosfornitrilici : $(C_6H_5)_6P_3N_3$, $(CH_3)_6P_3N_3$ în care se înlocuieşte clorul total sau parţial.

Octaclorura de tetrafosfornitril $Cl_8P_4N_4$. Această combinaţie obţinută prima dată de N. H. S t o k e s (1895) se prezintă sub formă de cristale tetragonale incolore. Se topeşte la 123,5°C şi fierbe la 328,5°C. Se dizolvă în dizolvanţi organici. Structura ei este ciclică, neplană, pe cînd spectrul de vibraţie este compatibil şi cu un ciclu plan. Octaclorura de tetrafosfornitril se polimerizeză ca şi trimerul, rezultînd un cauciuc fosfornitrilic. Prin fierbere într-o soluţie eterică de apă suferă o hidroliză formîndu-se acidul tetrametafosfinic :

$$(Cl_2PN)_4 + 8H_2O = (HOOPNH)_4 + 8HCl$$

Hidroliza cloramidelor de fosfornitril duce la formarea unor săruri de amoniu (A. M. F i q u e l m o n t—1939) :

$$P_4N_4Cl_6(NH_2)_2 + 8H_2O = P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2 + 6HCl$$

Octaclorura de tetrafosfornitril suferă o amonoliză. Amoniacul gazos uscat reacţionează cu $Cl_8P_4N_4$ dizolvată în eter rezultînd produşi intermediari şi final $(NH_2)_8P_4N_4$.

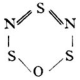
H. B o d e (1943) a obţinut octabromura de tetrafosfornitril prin reacţia între pentabromură de fosfor şi bromură de amoniu. Trimerul care se formează concomitent se separă prin distilare în vid :

$$PBr_5 + NH_4Br = Br_2PN + 4HBr$$

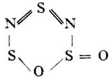
Se prezintă sub forma unor cristale tetragonale, incolore. Folosind metoda de fluorurare cu fluorosulfinat de potasiu F. S e e l şi J. L a n g e r (1956—1958) au preparat octafluorura de tetrafosfornitril. Se cunosc de asemenea halogenuri mixte. Halogenii din halogenurile de tetrafosfornitril pot fi înlocuiţi total sau parţial cu radicali organici. S-a reuşit să se izoleze şi alţi polimeri de fosfornitril : $(Cl_2PN)_5$, $(Cl_2PN)_6$, $(Cl_2PN)_7$ (N. H. S t o k e s—1898). Se menţionează doar că în ultima vreme s-a părăsit ideea explicării stabilităţii compuşilor fosfornitrilici prin legături π (D. P. C r a i g şi N. L. P a d d o c k—1958). Astăzi această stabilitate se explică prin legături σ de trei centre (M. J. S. D e w a r, E. A. C. L u c k e n şi M. A. W h i t e h e a d—1960). Prin analiză Fourier s-a pus în evidenţă o formă scaun care sprijină legăturile σ de trei centre (F. P o m p a, A. R i p a m o n t i—1959).

Cicluri alternante cu sulf şi azot. Această categorie de combinaţii este foarte bine studiată. Au fost descrise la sulf.

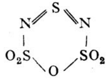
Heterocicluri. În această categorie nu mai este vorba de o repetare alternantă a succesiunii atomilor din moleculă. Din această categorie există un număr mai mic de compuşi. Astfel se cunoaşte heptasulfimida S_7NH, hexasulfdiimida $S_6(NH)_2$, tetrasulfdiimida $(RN)_2S_4$, ciclotetratiodiimida $S(NH)_2S_3$ şi o serie de derivaţi ai acestora. S-au preparat şi compuşi heterociclici cu sulf, azot şi oxigen şi unii derivaţi ai acestora (M. G o e h r i n g şi colab.—1953—1956) :



Trisulfodinitroxidul

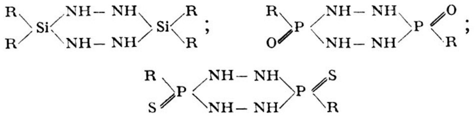


Trisulfodinitrodioxidul

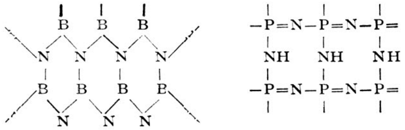


Trisulfodinitropentaoxidul

Tetrazine anorganice. Pornind de la hidrazină sau hidrazină substituită şi R_2SiCl_2, U. W a n n a g a t şi H. N i e d e r p r ü m (1958) au obţinut compuşii din clasa tetrazinelor anorganice cu siliciu. Tetrazine anorganice cu fosfor au fost obţinute de W. A u t e n r i e t h şi colab. (1925) :



Se cunosc chiar compuşi cu azot cu o structură bidimensională. Astfel în azotura de bor şi probabil în cele de arsen şi fosfor, există structuri în straturi asemănătoare grafitului. În fosfam E. S t e g e r (1957) a dovedit prin spectroscopie în infraroşu că există o structură în straturi.



Succinta trecere în revistă de mai sus arată că se dezvoltă o latură nouă a chimiei anorganice, care prin metodele de lucru şi structura compuşilor aminteşte de capitolele asemănătoare ale chimiei organice.

FOSFORUL

Simbol P ; $Z = 15$; Masă atomică : 30,974

Fosforul a fost descoperit accidental de H e n n i g B r a n d, alchimist din Hamburg, în anul 1669, care căuta să extragă piatra filozofală din urină. Distilînd urină într-o retortă şi calcinînd reziduul în absenţa aerului, cu nisip, el obţinea un produs alb care lumina la întuneric şi pe care l-a numit „foc rece''. Procedeul secret, a fost redescoperit de J. K u n c k e l în Germania şi R. B o y l e în Anglia. I. G. G a h n (1770) şi K. W. S c h e e l e (1777) au recunoscut prezenţa nemetalului în oasele animalelor. K. W. S c h e e l e a instituit o metodă de obţinere, care a fost perfecţionată de L. N. V a u q u e l i n şi A. F r. F o u r c r o y. A fost numit fosfor (purtător de lumină). A. L. L a v o i s i e r l-a considerat pentru prima dată ca element.

Stare naturală. Fosforul nu există liber în natură din cauza afinităţii sale pentru oxigen. Există însă un mare număr de fosfaţi. Fosforitul, considerat înainte ca un difosfat tricalcic, $Ca_3(PO_4)_2$, este un amestec de hidroxil-apatită $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ şi carbonato-apatită $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot Ca(HCO_3)OH$. Are o culoare cenuşie, gălbuie sau unori neagră care indică prezenţa substanţelor bituminoase.

Cel mai important mineral este apatita $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$. În reţeaua cristalină Cl^-, Br^-, OH^- sau $1/2CO_3^{2-}$ substituie fluorul. Arsenul şi vanadiul substituie fosforul. După cum predomină fluorul sau clorul, compusul se numeşte cloroapatită sau fluoroapatită. Wagnerita $Mg_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot MgF_2$ şi struvita $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ sînt fosfaţi de magneziu. Fosfaţii şi fluorofosfaţii de aluminiu cei mai importanţi sînt : wawellita $4AlPO_4 \cdot$ $\cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$ şi amblygonita $LiAlPO_4F$. Fosfaţii de fier sînt vivianita $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ şi dufrenita sau kraurita $Fe_2(OH)_3PO_4$. Monazita (La,Ce) PO_4, şi xenotima YPO_4 sînt fosfaţi ai pămînturilor rare. Există şi fosfaţi

uraniferi ca : chalkulita sau turcoaza $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$ și torbeonita $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Pyromorphitul $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ este un fosfat de plumb. Acesta este izomorf cu apatita, mimetezita $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ și $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$.

Există un mare număr de zăcăminte fosfatice calcaroase în Suedia, Norvegia, Austria, Ungaria, Belgia, Franța, Spania, U.R.S.S., S.U.A., Peru, Algeria, Tunisia, Maroc și Oceania. Fosfații din Africa de Nord conțin cîteva grame de uraniu la tonă.

Fosfații naturali se clasifică în trei categorii : fosforiți adică fosfați impuri de origină minerală, de compoziție apropiată de a apatitei, guanoul, care provine din putrefacțiile dejecțiilor și a cadavrelor păsărilor marine care conțin fosfat de calciu, de magneziu și acid oxalic și caprolitele, de origine animală provenite din excrementele unor reptile. Depozitele mari de guano de pe insulele oceanului Pacific în fața coastelor Perului conțin 20—30% fosfat de calciu asimilabil și 10—15% azot sub formă de urat și oxalat de amoniu. Aceste depozite de guano se transformă cu timpul în fosforit.

Nu există pămînt arabil care să conțină acid fosforic. Recoltele succesive sărăcesc solul. Din plante, fosforul trece la animale și la om. Acidul fosforic există în roci în cantitate mică.

Minereurile de fier, din nordul Suediei conțin fosfați. În cuptoarele înalte fosforul pus în libertate modifică proprietățile produselor. Procedeul Thomas elimină fosforul sub forma zgurei care este folosită în agricultură. Compoziția făinei Thomas este $Ca_4P_2O_9$ care se poate scrie ca fosfat bazic de calciu $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$.

Unii cărbuni, petrolul, apa de mare, grindina pot conține fosfor. Părul, ghiarele, dinții și în special oasele vertebratelor conțin fosfor sub formă de carbonato-apatită și hidroxilapatită. În urină și sînge se găsește ca fosfați sau ca materii organice (lipidice, nucleoproteice etc.). Urina conține fosfat 2—3 g/l, cu excepția cazurilor patologice. Nucleina, lecitina din creier, ficat, conțin mult fosfor.

Obținere. Fosforul se obține numai industrial din oasele animalelor sau din fosfații minerali. Oasele conțin 25—30% oseină, 52—68% $Ca_3(PO_4)_2$, 0—2% $Mg_3(PO_4)_2$, 2—10% $CaCO_3$ și alte săruri pînă la 2%.

Procedeul K. W. Scheele sau al lui J. Pelletier. Prin procedeul chimiștilor francezi se distruge oseina arzînd oasele la roșu viu. Cenușa este culeasă și pulverizată. Ea conține circa 40% P_2O_5 și alți oxizi de Ca, Fe, Al etc. Cenușa amesecată cu apă caldă se tratează cu acid sulfuric în cantitate calculată și se filtrează sulfatul de calciu :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

Lichidul evaporat la consistență siropoasă este amestecat cu cărbune și calcinat moderat pentru a transforma difosfatul tetrahidrocalcic în dimetafosfat de calciu :

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

care este redus la roşu. Distilarea fosforului începe la 750°C şi se termină la 1200°C :

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$$

$$2Ca(PO_3)_2 + 5C = P_2 + Ca_2P_2O_7 + 5CO$$

Vaporii se condensează în apă.

Procedeul Coignet (1900). Oasele degresate se tratează cu acid clorhidric diluat. Oseina nu este atacată. Fosfatul trece în sare monocalcică şi se precipită cu hidroxid de calciu (II) ca difosfat de dihidrogen şi dicalciu $Ca_2H_2(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$$

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2H_2O$$

Fosfatul dicalcic se tratează cu acid sulfuric formîndu-se sulfat de calciu insolubil, care se filtrează, şi acid fosforic care se concentrează la 60°Bé, se amestecă cu cărbune de lemn şi se încălzeşte uşor. Acidul fosforic se transformă în acid metafosforic şi apoi printr-o nouă ridicare a temperaturii acesta se reduce la fosfor :

$$Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

$$4HPO_3 + 12C = P_4 + 2H_2 + 12CO$$

Întrucît acidul clorhidric alterează oseina, aceasta se poate extrage în majoritate cu apă, sub presiune. Reziduul se tratează apoi prin prima metodă.

Procedeul Fr. Wöhler (1829). Principiul constă în încălzire în cuptor electric a unui amestec de fosfat, dioxid de siliciu (30%) şi cărbune(10%). Dioxidul de siliciu deplasează acidul fosforic care este redus de cărbune la 1300—1450°C. Numai în prezenţa cărbunelui, reducerea are loc la 1500°C.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 2P_2O_5 \qquad \Delta H = 2 \cdot 132 \text{ kcal}$$

$$2P_2O_5 + 10C = 10CO + P_4 \qquad \Delta H = 2 \cdot 233 \text{ kcal}$$

Difosfatul de tricalciu poate fi redus direct prin încălzire uşoară de cărbune la P_2Ca_3, care cu apa furnizează fosfină sau la 1500°C direct la fosfor (H. Moissan—1899) :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14C = 2P + 8CO + 3CaC_2$$

Cuptorul de reducere (fig. 203) conţine un anod format din cocs şi smoală şi un catod format din cărbune, suspendat în încărcătura cuptorului la fundul căruia se adună zgura. Cuptorul este construit din oţel şi căptuşit

cu cărămizi refractare. Fosforul și oxidul de carbon rezultați în reacția de mai sus trec prin camere de praf. Fosforul se condensează în apa din vasul de congelare depunîndu-se ca fosfor topit la fund. Cuptorul este acoperit cu un capac de oțel. Răcirea vaporilor trebuie să se facă brusc pentru a evita oxidarea cu ajutorul oxidului de carbon :

$$5CO + 1/2\ P_4 = P_2O_5 + 5C \qquad \Delta H = -233\ \text{kcal}$$

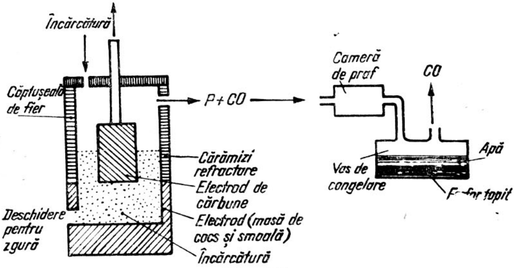
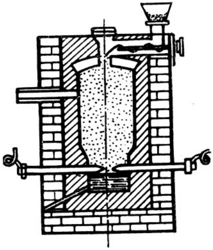


Fig. 203

Întrucît o parte din vaporii de fosfor nu se condensează, amestecul de vapori de fosfor și oxid de carbon, se trece printr-o baterie de turnuri verticale unite la părțile superioare și inferioare prin tuburi colectoare înclinate, în care se adună fosforul topit la 50°C. Pe la partea superioară se elimină oxidul de carbon care este ars. Ultimele urme de fosfor se rețin într-o soluție de sulfat de cupru care curge într-un turn în contracurent cu gazele. Arzînd oxidul de carbon se recuperează o parte din căldură.


Fig. 204

Zgura a fost folosită ca neutralizant sau corectiv al terenurilor agricole sau ca aglomerant, singură sau amestecată cu ciment. Un cuptor care utilizează metoda F. Wöhler este dat în fig. 204. Folosind în locul silicei o parte de alumină se obține un silicat alumino-calcic direct utilizabil ca ciment. Prezența fierului în minerale dăunează deoarece se formează fosfură de fier care produce pierderi de curent și corodează vasul. În vasul de congelare se depune fosfor topit galben și deasupra un nămol de fosfor care conține circa 10 % fosfor și din care se poate recupera fosforul.

Prin reducerea fosfaţilor metalelor alcalino-pămîntoase numai cu cărbune se formează fosfură (L. Hackspill şi A. Boyer—1950):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO$$

Hidrogenul reduce uşor fosfaţii metalelor care nu se combină cu fosforul la o temperatură joasă (P. Jolibois). Fosforul alb se mai poate obţine şi pe baza reacţiei :

$$6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 6P + 5Al_2O_3 + 3Na_2SiO_3$$

Purificarea fosforului. Procedeul F. Wöhler furnizează fosforul cel mai pur. Fosforul brut conţine fosfor roşu, carbon, compuşi ai siliciului şi arsenului din acidul sulfuric.

Fosforul se purifică întîi prin metode fizice, adică se filtează în stare topită pe negru animal şi apoi prin piele de căprioară la o anumită presiune. Apoi se distilă cu vapori de apă în atmosferă de oxid de carbon sau vid.

Prin metode chimice se poate trata cu un amestec sulfocromic sau cu hipobromit de sodiu care nu atacă decît fosforul sticlos şi dizolvă arsenul. O purificare înaintată nu se face decît pentru cercetări ştiinţifice. Fosforul alb se toarnă în forme cilindrice care se introduc în cutii de oţel, albe, închise ermetic şi umplute cu apă. Dacă cutiile cu fosfor se răcesc puternic se adaugă puţin alcool pentru a scădea temperatura de congelare a apei.

Fosforul roşu. Fosforul alb se transformă în fosfor roşu sub acţiunea căldurii, luminii, radiaţiilor radiului şi a efluviilor electrice. Iodul catalizează transformarea fosforului alb dizolvat în disulfură de carbon sau tribromură de fosfor, în fosfor roşu. Selenul, sulful şi halogenurile de fosfor sînt catalizatori ai transformării fosforului alb dizolvat în difenilamină, în fosfor roşu. Cantităţi mici de iod (1g la 400 g P) formează triiodură de fosfor, în care fosforul alb se dizolvă trecînd repede în fosfor roşu cu degajare de căldură. Reacţia :

$$P_{alb} \longrightarrow P_{roşu} \qquad \Delta H = 4,22 \text{ kcal}$$

este greu de condus, deoarece trebuie evitată încălzirea masei la 280°C, temperatura de fierbere a fosforului, cînd acesta se volatilizează.

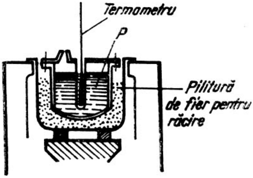


Fig. 205

Procedeul A. V. Schrötter (1848). Se lucrează în autoclave de oţel la 1,5—2,5 atm (fig. 205). Se încălzeşte fosforul alb încet la 200°C. Apoi se ridică temperatura la 260°C unde se menţine circa 12 zile. În ultimele ore se poate ridica temperatura la 270°C şi chiar 280°C. Toată operaţia durează două săptămîni. Masa obţinută se pulverizează sub apă şi se tratează cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu care dizolvă fosforul alb netransformat. Produsul uscat, centrifugat, spălat şi uscat în vid se împachetează în cutii de lemn sau de tablă.

Fosforul roşu a fost obţinut de W. H i t t o r f, încălzind fosforul alb dizolvat în plumb topit într-un tub închis 8—10 ore. După răcirea topiturii şi atacarea plumbului cu acid azotic se separă cristalele monoclinice. S-a obţinut şi condensînd vaporii de fosfor pe un perete rece la o temperatură convenabilă (W. L. R o t h, T. W. d e W i t t şi A. J. S m i t h—1948).

Fosforul negru. Încălzind fosforul obişnuit la 200°C şi sub o presiune la 12 000 kgf/cm² sau la 25°C şi sub 35 000 kgf/cm² P. W. B r i d g m a n n (1914—1917) a obţinut o varietate neagră de fosfor (W. I p a t i e f f şi W. N i c o l a e f f—1928).

Fosfor coloidal. Mojarînd fosfor roşu în apă şi decantînd, se obţine fosfor coloidal care coagulează cu un electrolit. Se mai obţine o soluţie coloidală iluminînd cu lumină ultravioletă o soluţie de fosfor alb şi disulfura de carbon. Iau naştere particule fine de fosfor roşu.

Proprietăţi fizice. Pe baza interpretării mecanic-cuantice a datelor spectroscopice, atomul neutru de fosfor are următoarea configuraţie electronică : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. În stare solidă fosforul este incolor şi transparent, flexibil şi moale. Sub influenţa luminii se transformă într-o masă albă şi opacă. Prin sublimare din soluţii de disulfură de carbon fosforul alb se depune în stare cristalină. Se obţin fie octaedri regulaţi, fie dodecaedri romboidali foarte refringenţi ($n_D^{29} = 1{,}8244$). Unele proprietăţi sînt prezentate în tabelul 95. Determinări de densitate de vapori, crioscopice şi ebulioscopice confirmă formula P_4.

Tabelul 95. **Proprietăţile formelor alotrope ale fosforului**

Proprietăţile	Alb β	Alb α	Violet (roşu)	Negru
Densitatea	1,8	1,85	2,3	2,7
Punctul de topire, °C	—	44,1	590	—
Reactivitatea	Reactiv	Foarte reactiv	Puţin reactiv	Foarte puţin reactiv
Conductibilitatea	Nu	Nu	Nu	Asemănător grafitului
Solubilitatea în dizolvanţi organici	—	Mare	Insolubil	Insolubil
Forma cristalină	Hexagonal	Cubic	—	Asemănător grafitului

Spectrele de raze X, de fluorescenţă, de absorbţie şi de difracţie de electroni indică pentru molecula P_4 o structură de tetraedru regulat (fig. 206). S-a sugerat o hibridizare *spd* care să explice stabilitatea relativă a moleculelor P_4 (L. P a u l i n g şi M. S i m o n e t t a—1952). Energia de deformare a legăturii este de 22,8 kcal/mol pentru un unghi de 60° în molecula P_4. Unghiul mic indică o puternică constrîngere în moleculă compatibilă cu reactivitatea sa.

Fosforul este aproape insolubil în apă și alcool, puțin solubil în glicerină, acid acetic, mai solubil în eter, clorură de sulf, triclorură de fosfor, tribromură de fosfor și foarte solubil în disulfură de carbon.

Încălzind fosforul alb la diferite temperaturi, P. W. B r i d g m a n n (1914) a arătat că prezintă un punct de transformare. Cu raze X s-a confirmat faptul că la temperatura obișnuită el cristalizează în sistemul cubic, iar mai jos în cel hexagonal.

Fosforul alb se topește între 44 și 44,2°C. Densitatea lichidului este 1,745 la 44°C și 1,485 la temperatura de fierbere. Temperatura de fierbere este 280,5°C.

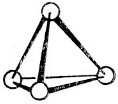


Fig. 206

Tabelul 96. **Disocierea moleculelor P_2**

$P_4 \rightleftarrows 2P_2 \quad \Delta H = -53{,}6$ kcal
$P_2 \rightleftarrows 2P \quad \Delta H = -115{,}5$ kcal

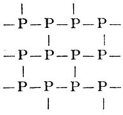
t, °C	Disociere, %
1000	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
2000	0,14
3000	7,83

În fosforul alb topit, molecula are tot o structură tetraedrică. Chiar la temperatura camerei, presiunea de vapori este mare, motiv pentru care poate fi ușor distilat la 100°C cu vapori de apă.

Presiunea de vapori corespunde formulei P_4. La 800°C începe scindarea în molecule P_2. La 1200°C, 50% din moleculele P_4 sînt disociate în P_2. Peste 2000°C, moleculele P_2 trec în atomi (tabelul 96).

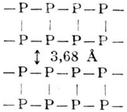
S-au izolat șase izotopi radioactivi ai fosforului $^{28}_{15}P$ (0,28s), $^{29}_{15}P$ (4,5s), $^{30}_{15}P$ (2,5 min), toți β^+ radioactivi și $^{32}_{15}P$ (14,5 zile), $^{33}_{15}P$ (24,8 zile) și $^{34}_{15}P$ (12,4 s) toți β^- radioactivi. Izotopul 32 este utilizat în cercetări analitice și biologice. Se obțin din $^{32}_{16}S$ sau din fosfor roșu (J. M. H o l l a n d e r, I. P e r l m a n, G. T. S e a b o r g—1953).

Fosforul roșu a putut fi topit sub presiune în tub închis la circa 600°C. El este foarte puțin volatil în raport cu cel alb. Vaporii emiși la 1000°C corespund moleculelor P_4 care se disociază ulterior. Fosforul roșu solid trebuie privit ca un polimer înalt. Structura sa cristalină este cea a fosforului negru cu distanțe interatomice totuși mai mari. Schema alăturată arată că fiecare atom de fosfor este legat prin două legături de doi atomi din același strat și prin a treia de atomi din straturi vecine.



Între straturile duble paralele distanța este 3,24 Å (Forțe J. O. van der Waals). Densitatea cristalelor monoclinice este 2,35 iar duritatea sa este 3,5 și temperatura de aprindere 430—440°C.

Fosforul negru ca și fosforul roșu este insolubil în dizolvanții fosforului alb. Densitatea sa este 2,69. Conduce curentul electric. Se aprinde la 490°C. Ca și fosforul roșu prezintă o structură asemănătoare grafitului. Structura determinată cu raze X indică o reprezentare în straturi. În interiorul straturilor, legăturile sînt covalente iar între straturi există legături prin forțe van der Waals :



Studiind căldura de reacție a fosforului cu bromul în disulfură de carbon se constată călduri de reacție pe atom de fosfor egale cu 36,6 kcal pentru fosforul negru, 42,2 kcal pentru cel roșu și 59,5 kcal pentru cel alb ; deci fosforul negru este cel mai stabil.

Culoarea se intensifică de la alb la galben, roșu, violet la negru. Pe măsură ce se intensifică culoarea scade reactivitatea, solubilitatea, crește greutatea specifică, duritatea și stabilitatea.

Alotropia fosforului. A. V. Schrötter (1848—1850) a studiat transformarea fosforului alb în roșu în tub închis sub acțiunea luminii și căldurii și a fosforului roșu în fosfor alb la o temperatură mai înaltă.

W. Hittorf și G. Lemoine (1867—1872) au căutat să studieze starea echilibrului fosfor alb—fosfor roșu în funcție de temperatură și proporția componenților, făcînd analiza compușilor după încălzire la o anumită temperatură și răcire bruscă.

L. J. Troost și P. G. Hautefeuille (1876) au conchis că presiunea de vapori a fosforului alb este mai mare decît a celui roșu la temperaturile cercetate, deci fosforul alb este în afara echilibrului. Aceasta este indicat și de faptul că fosforul alb se dizolvă pe cînd cel roșu nu se dizolvă în disulfura de carbon. Se înțelege astfel transformarea fosforului alb în roșu prin ridicarea temperaturii și cu ajutorul catalizatorilor.

Totodată s-a verificat că există mai multe feluri de fosfor roșu. Densitățile lui difereau după temperaturile de preparare ca și căldurile de combustie. P. Jolibois (1909—1910) a aplicat metoda flotației la determinarea densității fosforului roșu și a ajuns la concluzia că fosforul roșu este de două feluri, o formă obișnuită cu densitatea 2,18 și alta cu densitatea 2,35. Se admite astăzi existența fosforului alb, roșu, violet și negru.

Fosfoul alb. Această varietate se obține prin condensarea vaporilor la temperatură obișnuită. Se cunoaște o formă α cubică, solubilă în disulfură de carbon, benzen etc. Forma β de fosfor alb cristalizează în sistemul hexagonal și este solubilă în disulfură de carbon. Răcind forma α sub

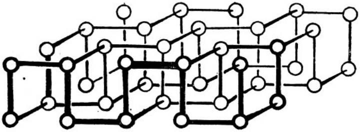
—76,9°C aceasta se transformă în β. Transformarea este enantiotropă. Ambele varietăţi au aceleaşi proprietăţi chimice.

Fosforul roşu. Se obţine din fosforul alb sub influenţa luminii sau temperaturii (250°C). Este roşu-cărămiziu. Cristalizează în cristale mici romboedrice (altă dată considerat amorf). Transformarea :

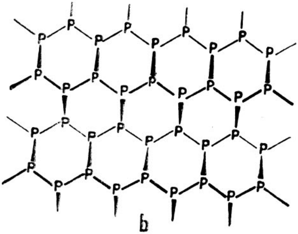
$$P_{\alpha} \longrightarrow P_{roşu} \qquad \Delta H = -4 \text{ kcal}$$

continuă pînă la 550°C. Densitatea creşte peste 2,1 şi culoarea se închide. Fosforul alb este metastabil. Pornind de la fosfor roşu nu se obţine fosfor alb decît trecînd prin faza de vapori. Există aici o relaţie de monotropie. Fosforul roşu este mai puţin solubil în dizolvanţi şi mai puţin volatil. Se dizolvă puţin în ulei de terebentină şi disulfură de carbon. Fosforul roşu nu se topeşte ci sublimă la orice temperatură peste 280°C. Pentru a-l lichefia trebuie încălzit la circa 600°C şi circa 50 atm, cînd se obţine un lichid incolor. Variaţia culorii şi a densităţii fosforului roşu cu temperatura s-a interpretat prin mărimea cristalelor sau prin existenţa a două forme de fosfor roşu.

Fosforul violet sau metalic α al lui W. Hittorf. W. Hittorf (1865) l-a obţinut încălzind fosforul roşu la 530°C şi ţinînd partea superioară a tubului la 444°C sau dizolvînd fosforul în plumb topit şi lăsîndu-l să cristalizeze. Se dizolvă apoi metalul în acid azotic sau se separă prin electroliză. Cristalizează în sistemul romboedric. Are densitatea 2,32. Constituie partea principală a fosforului roşu. Este izotip cu arsenul, antimoniul şi bismutul, motiv pentru care se numeşte metalic.



a



b

Fig. 207

Fosforul negru sau fosforul metalic β. A fost semnalat de P. W. Bridgmann (1914). Se formează la 200°C sub o presiune de 12 000 atm din fosfor alb. Se topeşte în tub închis la 580°C. La temperatura de 560°C se transformă în fosfor roşu. După H. Krebs, H. Weitz şi K. H. Worms (1955) se obţine fosfor negru din fosfor alb la 220—370°C în prezenţa mercurului la presiune ordinară, amorsînd reacţia cu germeni de fosfor negru. S-ar părea deci că fosforul negru este forma stabilă pînă

la 560°C. Fosforul negru are densitatea 2,69. El are structura din fig. 207, *a* şi *b*.

Astăzi se acceptă teoria alotropiei dinamice propusă de E. Cohen şi J. Jr. Olie (1909—1910) şi dezvoltată de A. Smits (1910—1913), concretizată în fig. 208. Diagrama arată că fosforul solid este com-

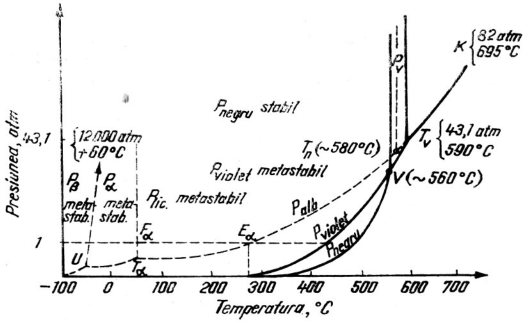


Fig. 208

pus din două sau mai multe specii de molecule formînd un amestec omogen. Cel alb conţine o proporţie mai mare de molecule incolore, cel violet din cele colorate. Fosforul roşu din comerţ ar consta dintr-o soluţie solidă în care echilibrul intern nu s-ar fi stabilit.

Chiar principiul alotropiei dinamice a fost pus în discuţie (G. Tammann — 1913 şi A. Smits — 1929). Celelalte forme ale fosforului se găsesc în stare de monotropie faţă de fosforul roşu (violet). W. Ipatieff, A. W. Frost şi W. Nikolaeff (1931) admit că există fosfor alb (2 varietăţi), fosfor negru (după Iacob — 1937 amorf şi cristalin), fosfor purpuriu (W. Ipatieff) şi varietăţii violete, rubinii, roşii etc. (obţinute încălzind fosfor alb).

S-a admis că la orice temperatură în fosforul alb există şi roşu, în care se transformă cel alb pe măsura creşterii temperaturii. Fosforul roşu pare a fi un amestec compus din particule foarte mici rubinii care au adsorbit altele şi mai mici. Existenţa a două forme de fosfor alb ca şi de fosfor negru pare exact stabilită. Natura fosforului roşu este încă în discuţie.

Proprietăţi chimice. Spre deosebire de azot, fosforul prezintă o mare reactivitate. El formează şi compuşi pentacovalenţi. Prin stabilitatea oxizilor şi forma oxiacizilor se deosebeşte de azot. Îşi exercită exclusiv funcţiunea nemetalică. Reacţia fosforului cu metalele şi nemetalele con-

duce la patru tipuri de compuşi : 1. Fosfine volatile. Acestea sînt compuşi de tip molecular. 2. Fosfine ionice. Acest tip de fosfine se formează cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase şi lantanidele. Ele hidrolizează cu apa. 3. Fosfine covalente. 4. Fosfine de tip metalic. Acestea prezintă duritate, luciu metalic, insolubilitate în apă, conductibilitate electrică, feromagnetism (S. Rundqvist — 1963).

Fosforul alb reacţionează aproape cu toate nemetalele. Reacţionează cu hidrogenul sub presiune sau sub influenţa descărcărilor electrice. Cu fluorul, clorul şi bromul reacţionează cu aprindere sau explozie iar cu iodul mai lent :

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Deoarece se oxidează foarte uşor, fosforul se taie sub apă. Fosforul arde în oxigen lent sau aprinzîndu-se la circa 45°C. În exces de oxigen se formează pentaoxid de difosfor :

$$2P + 5/2O_2 = P_2O_5 \qquad \Delta H = -2 \cdot 183 \text{ kcal}$$

Cu o cantitate mai mică de oxigen formează anhidridă fosforoasă.

Fosforul alb se combină lent cu sulful la temperatura ordinară, violent la cald şi exploziv la temperatură mai înaltă :

$$P_4 + 6S = 2P_2S_3$$

$$P_4 + 10S = 2P_2S_5$$

Cu selenul la cald se combină cu incandescenţă. În condiţii speciale se combină chiar cu azotul şi cu heliul. De asemenea se combină cu arsenul şi cu borul (PB, P_3B_4).

Fosforul alb se combină cu majoritatea metalelor :

$$P_4 + 6Mg = 2Mg_3P_2$$

$$P_4 + 6Ca = 2Ca_3P_2$$

Încălzit pe o placă de platină o străpunge din cauza formării unor fosfuri fuzibile. Aurul şi argintul absorb vaporii de fosfor sub punctul lor de topire şi îi cedează la răcire producînd fenomenul roşaj la solidificare. O baghetă de fosfor alb introdusă într-o soluţie de sulfat de cupru (II) se acoperă rapid cu un strat roşu de cupru metalic :

$$2P + 5CuSO_4 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4 + 5Cu$$

Fosforul reduce o soluţie de azotat de argint :

$$P + 5AgNO_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5Ag + 5HNO_3$$

Cu acidul clorhidric la 200°C formează, în tub uscat, hidrogenul fosforat, iar cu acizii bromhidric şi iodhidric, săruri de fosfoniu :

$$5P + 8HI = 2PH_4I + 3PI_2$$

Fosforul în prezența apei formează cu acidul iodhidric, acid fosforos:

$$2P + HI + 3H_2O = PH_4I + H_3PO_3$$

Apa este descompusă de la 250°C în sus cu formare de acid fosforic și hidrogen (A. V. Schrötter). Reacția s-a prelucrat industrial utilizînd catalizatori (G. F. Liljenroth — 1945):

$$P + 4H_2O = H_3PO_4 + 5/2H_2$$

Aceasta evidențiază caracterul reducător al fosforului. Mono și dioxidul de carbon sînt reduși la roșu cu punerea în libertate a carbonului și degajare de căldură. Fosforul alb, dizolvat în amoniac lichid reacționează cu metalele alcaline formînd fosfuri. Cu hidrurile de calciu (500°C), rubidiu, cesiu fosforul alb formează fosfuri.

Dată fiind afinitatea sa pentru oxigen fosforul se comportă ca un reducător. În acest sens el reduce la cald acidul sulfuric la hidrogen sulfurat:

$$8P + 5H_2SO_4 + 12H_2O = 5H_2S + 8H_3PO_4$$

Acidul azotic oxidează fosforul cu atît mai violent cu cît este mai concentrat:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Acidul fosforic este redus la 200°C cu formare de acid fosforos. Fosforul alb reacționează cu hidroxidul de calciu (II) cu formare de fosfură și fosfat la temperatură înaltă, iar cu hidroxizii alcalini hidrogen fosforat, fosfiți, fosfați și hipofosfiți:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$

Fosforul reduce soluția de sulfat de cupru și soluțiile sărurilor metalelor prețioase.

Fosforul luminează verzui, foarte slab în întuneric. Fenomenul a frapat pe H. Brandt și a fost ulterior numit fosforescență. C. L. Berthollet (1795) a admis că este vorba de un proces de oxidare fiind contrazis de J. J. Berzelius (1845). C. J. Joubert (1874) a arătat că fosforul nu luminează în vid sau în gaze fără oxigen, că fenomenul depinde de presiune și este împiedicat de prezența unor gaze (Cl_2, Br_2, I_2, H_2S, SO_2, NH_3, PH_3, CS_2, CH_4 etc.). E. și L. Bloch (1903 — 1905) au observat că în curent de aer la viteză slabă, zona luminiscentă este pe fosfor iar la viteză puternică se deplasează lăsînd un spațiu liber între fosfor și zonă. E. Jungfleisch (1905—1907) a demonstrat că fenomenul se datorește în principal oxidării produșilor inferiori de oxidare ai fosforului. Anhidrida fosforoasă pură nu este fosforescentă (Christina Miller — 1925). Lord Hayleigh J. W. (1921—1924) a arătat că este necesară prezența umidității. Deci fenomenul depinde de temperatura și presiunea oxigenului. Paralel apare ozon care se poate

pune în evidență cu iodură de potasiu. Aerul se ionizează în contact cu fosforul.

Pentru a explica fosforescența s-a propus următorul mecanism care nu este singurul:

$$P_4 + H_2O = 2(PH) + (P_2O)$$

$$(PH) + O_2 = (PO) + (OH)$$

$$(PO) + (PO_2) = P_2O_3$$

$$(OH) + (P_2O) = (PH) + (PO_2)$$

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Acțiunea inhibitorilor și a promotorilor indică o reacție în lanț (N. Semenov — 1927).

C. J. Smithells a obținut o flacără verde rece trecînd un curent de dioxid de carbon anhidru peste fosforul alb bine uscat, amestecat cu vată de sticlă încălzit pe baia de apă.

Proprietățile chimice ale fosforului roșu sînt cele ale fosforului alb însă mai atenuate. El se oxidează lent la rece în prezența umidității, fără a lumina în întuneric. Aprinderea sa are loc la peste 250°C. Căldura de combustie este mai mică. Cu acidul azotic reacționează lent la cald formînd acid fosforic. Fosforul roșu reacționează cu sulful mai puțin violent decît cel alb. Fosforul roșu se aprinde deasupra temperaturii de 400°C. Reacționează cu halogenii la o temperatură mult mai înaltă decît fosforul alb. Este indiferent față de hidroxizi și nu precipită metalele nobile din soluțiile sărurilor lor. Se aprinde ușor în prezența unui oxidant energic, de exemplu prin mojararea unui amestec de fosfor roșu și clorat de potasiu.

Fosforul negru este mai puțin rezistent decît cel roșu din punct de vedere chimic. Cu oxigenul uscat nu reacționează. Cu oxigenul umed poate fi aprins chiar cu un chibrit.

Proprietăți fiziologice. Fosforul alb este o otravă puternică. Circa 0,05 mg/m^3 aer reprezintă doza mortală a unui adult. Avînd o afinitate mare pentru oxigen antrenează dispariția acestuia din sînge. Ca antidot se recomandă oxid de magneziu sau esență de terebentină. Se recomandă ca antidot și sulfatul de cupru (II) cu care formează fosfură de cupru inofensivă. Sulfatul de cupru (II) este totodată și vomitiv.

În caz de otrăvire fosforul se recunoaște prin proba E. Mitscherlich. Se introduce într-un balon prevăzut cu un refrigerent, o probă din substanța sau conținutul stomacal împreună cu apă și acid sulfuric. Se distilă. Fosforul volatilizîndu-se este antrenat de vaporii de apă, iar în punctul de condensare al acestora în refrigerent se observă un inel fosforescent care se datorește contactului vaporilor de fosfor cu aerul. Se pot decela astfel 0,00001 g P.

Vaporii de fosfor se pot condensa într-o soluție de azotat de argint în care se formează precipitatul $Ag + Ag_3P$. Fiind volatil produce intoxicații lente. Varietățile de fosfor roșu și fosfor negru nu sînt toxice.

Recunoaştere şi determinare. Fosforul alb poate fi recunoscut prin miros. Foarte sensibilă este fosforescenţa sa. Se poate recunoaşte fosforul, analog arsenului, reducînd combinaţiile respective cu hidrogen şi aprinzînd gazul care se degajă. Prezenţa fosforului se pune în evidenţă prin apariţia unei flăcări verzi şi a unui spectru caracteristic. În soluţie benzenică fosforul reduce o soluţie amoniacală de azotat de argint. Se formează un precipitat sau o coloraţie brună.

Întrebuinţări. Pînă la începutul secolului trecut focul se aprindea cu cremene şi amnar. În anul 1812 s-a folosit un amestec de zahăr cu clorat de potasiu peste care se adăuga acid sulfuric. Acidul cloric aprindea zahărul (pasta de pe gămălia de aprins). În anul 1823, J. W. Döbereiner a construit un aprinzător din zinc şi acid sulfuric. Hidrogenul care se dezvoltă se aprinde în prezenţa platinei. În deceniul al treilea al secolului trecut (1830) s-au fabricat chibriturile cu fosforul alb, azotat de sodiu, gumă arabică şi miniu. Acestea au fost interzise la începutul acestui secol din cauza toxicităţii.

Astăzi se fabrică chibrituri suedeze (Jörköping). Vîrful este format din trisulfură de diarsen, clorat de potasiu şi clei. Pasta conţine fosfor roşu, dioxid de mangan şi sticlă pisată. Pentru a transmite uşor flacăra, beţele se îmbibă cu parafină, iar ca să nu ardă după ce au fost stinse se îmbibă cu fosfat de sodiu. Prin frecare se ia puţin fosfor roşu, care cu cloratul de potasiu aprinde băţul.

S-au preparat paste cu fosfor alb destinate distrugerii şoarecilor.

Prin combustia fosforului se obţine acid fosforic pur care serveşte la solubilizarea fosfaţilor naturali, la prepararea unor esteri organici.

Prepararea unor derivaţi cloruraţi consumă mult fosfor. Aceştia servesc drept agenţi cloruranţi în reacţii organice, la prepararea unor derivaţi organofosforici care sînt insecticide, anticriptogamici, ca medicamente, agenţi de flotaţie, antioxidanţi etc. Sulfurile fosforului servesc ca agenţi de sulfurare.

Fosforul roşu serveşte la umplerea proiectilelor incendiare şi fumigene. Fosforul serveşte la prepararea halogenurilor de fosfor, a fosfurilor, a acizilor bromhidric, iodhidric şi a unor coloranţi organici. Este utilizat la fabricarea „bronzurilor cu fosfor" (Cu, Sn şi urme de fosfor) deoarece împiedică oxidarea la turnare şi măreşte tenacitatea. Aceste aliaje sînt folosite la angrenaje, cuzineţi, supape etc.

Transformat în acid fosforic şi apoi în fosfat de amoniu, fosforul serveşte ca îngrăşămînt. Sub formă de glicerofosfaţi şi alţi compuşi se foloseşte drept tonic al sistemului nervos.

COMBINAŢIILE FOSFORULUI CU HIDROGENUL

Se cunosc cu exactitate: hidrogenul fosforat gazos PH_3 sau fosfina, hidrogenul fosforat lichid P_2H_4 sau difosfina. S-a descris un hidrogen fosforat solid. Fosfina este combinaţia asemnătoare amoniacului. Prin

formarea acestei combinaţii, fosforul îşi pune în valoare existenţa celor trei electroni impari $3p$. Cu cît creşte volumul atomului M din MH_3 compuşii devin mai puţin stabili şi bazicitatea scade. Analog, proprietăţile reducătoare cresc pe măsură ce stabilitatea descreşte. Deci fosfina PH_3 este un agent reducător mai puternic decît amoniacul.

Hidrogenul fosforat gazos. Prin acţiunea fosforului asupra unei soluţii concentrate de hidroxid de potasiu, Gengembre (1783) a obţinut un gaz care se aprindea spontan şi conţinea fosfor şi hidrogen. Mai tîrziu H. Davy a obţinut un gaz neinflamabil descompunînd termic acidul fosforos. Gazele considerate distincte, au fost studiate de o serie de cercetători pînă cînd U. J. J. Le Verrier (1835) a admis că inflamabilitatea trebuie atribuită formei PH_2.

Stare naturală. Se presupune că s-ar forma prin reducerea fosfaţilor pe cale biologică şi că ar exista în vecinătatea materiilor organice în putrefacţie.

Preparare. După metoda lui Gengembre se obţine fosfină gazoasă amestecată cu difosfină lichidă tratînd la cald o soluţie de hidroxid de potasiu ($<45\%$) sau sodiu cu fosfor alb. Gazul conţine hidrogen (60%) produs în reacţia între hipofosfit şi apă sau chiar direct:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$$

$$KH_2PO_2 + 2H_2O = KH_2PO_4 + 2H_2$$

$$P_4 + 4H_2O + 4KOH = 4KH_2PO_2 + 2H_2$$

Se poate folosi şi hidroxid de calciu sau de bariu. Randamentul în acest caz este mai bun.

Pentru a separa trihidrura de fosfor de hidrogen se dizolvă la rece într-o soluţie de clorură de cupru (I) clorhidrică. Se formează un complex analog celui cu amoniacul din care se poate pune în libertate fosfina prin încălzire.

Se mai poate purifica răcind gazul în zăpadă carbonică ($-80°C$) pentru a separa vaporii de apă şi difosfina antrenată, apoi se răceşte cu aer lichid cînd se solidifică fosfina. După aceea se face vid deasupra cristalelor pentru îndepărtarea hidrogenului.

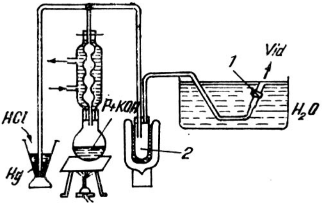


Fig. 209

O instalaţie cu care se poate prepara fosfina neinflamabilă este dată în fig. 209. Se face vid şi se umple aparatul cu dioxid de carbon. Se închide robinetul *1*. Gazul format se aprinde ieşind din mercur. Turnînd acid clorhidric peste mercur nu se mai aprinde. Folosind vase de tip *2*, fosfina se poate solidifica şi purifica.

Apa rece descompune fosfura de calciu impură formîndu-se concomitent fosfină, difosfină lichidă și hidrogen :

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Se degajă lent hidrogen fosforat gazos pur lăsînd să cadă picătură cu picătură dintr-o soluție de hidroxid de potasiu (A. W. Hoffmann-1871) sau de eter ce conține puțină apă (J. Messinger și C. Engels — 1888) peste iodura de fosfoniu :

$$PH_4I + KOH = KI + H_2O + PH_3$$

Se pot utiliza fosfurile de aluminiu, magneziu, zinc, sodiu, rubidiu și cesiu care se tratează cu apă sau cu acizi :

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3$$

$$AlP + 3HCl = AlCl_3 + PH_3$$

Fosfura de aluminiu obținută prin combinarea directă a elementelor cu acidul sulfuric diluat furnizează spontan un gaz neinflamabil. Fosfina se mai formează într-o serie de reacții. Încălzind fosforul într-un curent de hidrogen se formeză fosfină, difosfină și hidrogen fosforat solid. Încălzind fosforul sub 360°C cu hidrogen la presiunea de 100 atm se formează fosfină (J. W. Retgers — 1894), W. Ipatieff și W. Nikolaeff — 1926). Fosfina se formează și prin acțiunea hidrogenului născînd și a hidrogenului activ asupra fosforului :

$$P_4 + 6H_2 = 4PH_3 \qquad \Delta H = 4 \cdot 2{,}3 \text{ kcal}$$

Acidul fosforos este redus de hidrogenul născînd la fosfină :

$$H_3PO_3 + 6H = H_3P + 3H_2O$$

Încălzind apă și fosfor sub presiune se formează fosfină și acid fosforic (W. Ipatieff și W. Nikolaeff) :

$$2P_4 + 12H_2O = 5PH_3 + 3H_3PO_4$$

Acidul hipofosforos și acidul fosforos se disproporționează la cald formînd fosfină (H. Davy — 1812) :

$$8H_3PO_3 = 2PH_3 + 6H_3PO_4$$

$$6H_3PO_2 = 4H_3PO_3 + 2PH_3 = 3H_3PO_4 + 3PH_3$$

Hidrogenul fosforat solid și lichid se descompune ușor cu producerea fosfinei.

Proprietăți fizice. Fosfina este un gaz incolor cu miros neplăcut de usturoi sau de pește stricat. Se poate lichefia (W. Olszewski) prin răcire la —87,7°C și solidifica la —182,5°C. Este puțin solubil în apă (26 cm³ la 100 cm³ apă la 17°C). Este mai solubil în alcool, eter și ciclohexanol. Este mai greu decît aerul : un litru la 0°C cîntărește 1,5307 g.

O soluţie clorhidrică de clorură de cupru (II) absoarbe peste 80 volume de fosfină ca $CuCl_2 \cdot 2PH_3$. Se cunosc patru forme cristaline ale trihidrurii de fosfor solide enantiomorfe:

$$PH_{3(\gamma)} \underset{}{\overset{-242,8°C}{\rightleftarrows}} PH_{3(\alpha)} \overset{-223,6°C}{\rightleftarrows} PH_{3(\beta)} \overset{-185°C}{\rightleftarrows} PH_{3(\delta)}$$

Pe baza studiilor spectrale se atribuie moleculei în stare gazoasă o structură de piramidă regulată aplatizată, cu fosforul în vîrf, ca și pentru amoniac (fig. 210).

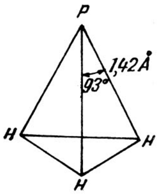


Fig. 210

Unghiul $\widehat{H-P-H}$ este 93°, ceea ce indică mai curînd legături *p* decît o hibridizare sp^3 tetraedrică. Distanța P–H este 1,42 Å (D. P. Stevenson – 1940).

Spre deosebire de amoniac, fosfina nu este asociată.

Ca și în cazul amoniacului, compușii de tipul PRR′R″ nu s-au separat în izomeri optici, deoarece bariera de potențial între forma dextro și levo este atît de mică încît racemizarea este practic instantanee. Momentul de dipol al legăturilor M–H scade de la azot la arsen: $\mu_{N-H} = 1,31$ D, $\mu_{P-H} = 0,36$ D și $\mu_{As-H} = 0,10$ D. Formează un hidrat $PH_3 \cdot H_2O$.

Proprietăți chimice. Căldura și scînteile electrice disociază fosfina în elemente. Viteza descompunerii termice depinde de temperatură și de natura pereților vasului (D. M. Kooij – 1893, C. V. Hinshelwood și B. Topley – 1924). Constanta echilibrului de disociere termică a fosfinei este:

$$4PH_3 = P_4 + 6H_2 \quad ; \quad 10^{12}K = 10 \text{ la } 627°C \text{ și } 1,9 \text{ la } 771°C$$

Cu ajutorul acestor valori s-a putut calcula căldura de formare de 22,6 kcal. Fosfina este un reducător energic. Aceasta se observă și din valorile potențialelor de electrod:

$$XH_3 = X + 3H^+ + 3e$$

$$E^\circ_{NH_3} = -0,27 \text{ V}; \quad E^\circ_{PH_3} = -0,06\text{V}; \quad E^\circ_{AsH_3} = 0,60 \text{ V}$$

Măsurători de *p*H arată că soluțiile de fosfină nu sînt nici acide nici bazice. Fosfina reacționează violent cu halogenii în special cu clorul:

$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl$$

Cu iodul formează iodura de fosfoniu PH_4I. Fosfina pură se aprinde în aer la circa 150°C cu formare de acid fosforic:

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

Flacăra are culoare verde, probabil datorită radicalului PH. Amestecul de fosfină și oxigen detonează la compresiune sau în contact cu o flacără.

Este oxidată lent în aer la acid fosforic. Reacţionează cu sulful formînd fosfor şi hidrogen sulfurat sau fosfor, sulfuri P_4S_3, P_2S_5, şi sulf.

Cu compuşii arsenului se formează fosfura de arsen şi un hidracid. Cu derivaţi ai borului şi siliciului se formează produşi de adiţie: $PH_3 \cdot BF_3$, $PH_3 \cdot 2BCl_3$, $2PH_3 \cdot SiCl_4$ etc.

Fosfina are acţiune reducătoare asupra dioxidului de sulf, acidului sulfuric, oxizilor de azot, acidului iodic, acidului arsenos, oxidului şi dioxidului de carbon. Reduce sărurile metalice la metal sau se formează o fosfură. Cloromercuriatul de potasiu este redus la mercur. Cu sărurile de aur formează o fosfură coloidală apoi aur metalic. Iodura de argint şi halogenurile de cupru (I) formează cu fosfina produşi de adiţie $2AgI \cdot PH_3$, $Cu_2Cl_2 \cdot 2PH_3$. Compuşi de adiţie s-au semnalat cu clorurile de staniu, stibiu, bismut, titan, platină.

Fosfina reacţionează cu metalele formînd fosfuri şi hidrogen. Cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase în amoniac lichid formează fosfohidruri cu sau fără amoniac. In acest sens s-au preparat $NaPH_2$, KPH_2, $LiPH_2 \cdot xNH_3$ cu $x = 4,2, 1$. Încălzind fosfordihidrura de potasiu se formează P_5K_2, fosfor şi hidrogen.

Lichefiind fosfina în aparatul lui L. Cailletet în prezenţa apei se obţin prin detentă bruscă cristale $PH_3 \cdot H_2O$ care au fost privite ca un hidroxid PH_4OH, dar care sînt probabil un produs de inserţie.

Fosfina şi fosfinele substituite formează un mare număr de combinaţii complexe mai ales cu metalele platinice, prin împerecherea celor doi electroni neparticipanţi ai fosforului cu metalul respectiv. Pe cînd compuşii cu fosfina sînt covalenţi cei ai amoniacului de multe ori sînt legaţi prin forţe iondipolice. Tendinţa mare a fosfinelor de a forma combinaţii complexe în raport cu a amoniacului şi a aminelor s-a explicat prin utilizarea de către metal a unui orbital d al fosforului spre a forma o legătură π. S-au descris compuşi cu fosfine terţiare ai halogenurilor de cupru, argint, aur, zinc, mercur, cadmiu, nichel, cobalt, platină, reniu (J. Chatt şi colab. — 1964; G. E. Coates, C. Parkin — 1963). Unii dintre aceştia ca de exemplu $Cl_2Pt \cdot 2PR_3$ există sub forma izomerilor *cis* şi *trans*. Se cunoaşte un mare număr de complecşi ai fosfinelor terţiare cu carbonilii diferitelor metale, ca de exemplu $Ni(CO)_2(PR_3)_2$ (R. Heck, D. Breslow — 1962). S-au făcut studii de rezonanţă magnetică nucleară a unor combinaţii complexe ce conţin $^{31}_{15}P$ (L. S. Meriwether şi J. R. Leto — 1961). Combinaţiile complexe cu fosfine se utilizează drept catalizatori în chimia organică.

Săruri de fosfoniu. Fosfina este mai slab bazică decît amoniacul. Totuşi cu hidracizii formează săruri care se pot numi de fosfoniu PH_4X. Ele sînt mai puţin stabile decît cele de amoniu. Ionul fosfoniu PH_4^+ are o structură tetraedrică analogă ionului NH_4^+. Radicalul fosfoniu nu a putut fi izolat. Sărurile de fosfoniu se descompun termic

Iodura de fosfoniu este mai stabilă şi mai bine cunoscută. În soluţie apoasă echilibrul :

$$PH_3 + HX \rightleftarrows PH_4X$$

este deplasat complet spre stînga. Se formează săruri de fosfoniu numai cu cei mai tari acizi. Temperaturile de disociere scad pe măsură ce creşte tăria acidului (tabelul 97). Cea mai nestabilă sare este percloratul de fosfoniu care la temperatura obişnuită se descompune cu explozie.

Tabelul 97. **Temperaturile de descompunere**

Combinaţia	t, °C	Combinaţia	t, °C
PH_4I	61	PH_4Cl	−28
PH_4Br	39	$(PH_4)_2SO_4$	sub −30

Clorura de fosfoniu. A fost obţinută de J. Ogier (1879) sub formă de cristale strălucitoare comprimînd volume egale de acid clorhidric şi fosfină la 14°C şi 20 atm. Reziduul gazos se transformă prin detentă în flocoane cristaline cu aspect de zăpadă. Între −30 şi −35°C combinarea are loc fără compresiune. Cristalizează în sistemul cubic. Se disociază la −28°C.

Bromura de fosfoniu. G. S. Serullas (1831) a preparat bromura de fosfoniu din fosfină şi acid bromhidric. Se mai obţine trecînd fosfină gazoasă printr-o soluţie saturată, rece, de acid bromhidric. În tub închis la 100−120°C ia naştere din fosfor şi acid bromhidric concentrat.

Bromura de fosfoniu cristalieazǎ în cuburi incolore. Fierbe la 30°C. Se discociază la 35°C. Se aprinde spontan la aer. Apa o descompune în componenţi.

Iodura de fosfoniu. J. L. Gay-Lussac (1814) şi H. Labillardière (1817) au preparat iodura de fosfoniu prin reacţia directă între fosfina gazoasă şi acidul iodhidric gazos la temperatură ordinară. A. Holt şi J. E. Myers (1913) combină direct fosforul alb cu iodul şi apoi atacă produsul cu apă. Purificarea produsului se face prin sublimare. Se poate obţine şi prin acţiunea fosforului alb asupra acidului iodhidric sau prin acţiunea iodului asupra fosfinei uscate.

Iodura de fosfoniu este un compus cristalin alb. Cristalizează în cuburi sau tăbliţe pătratice foarte refringente. Prezintă o dublă refracţie. Densitatea lor este 2,86. Sublimă la 80°C fără descompunere. Este descompusă de apă sau hidroxizi alcalini formînd fosfină şi acid iodhidric gazos :

$$PH_4I + H_2O = PH_3 + H_3O^+ + I^-$$

$$PH_4I + OH^- = PH_3 + H_2O + I^-$$

Iodura de fosfoniu este un reducător folosit pentru reducerea sau hidrogenarea substanţelor organice. Aprinde acidul azotic şi reduce acidul sulfuric la dioxid de sulf sau hidrogen sulfurat. Este descompusă de disulfura de carbon, fosgen şi pentaclorura de fosfor :

$$4PH_4I + 8COCl_2 = 16HCl + 8CO + P_2I_4 + 2P$$

$$3PCl_5 + 3PH_4I = PI_3 + PCl_3 + 12HCl + P_4$$

$$4PH_4I + 3CS_2 = [(CH_3)_3\ PH]\ I + 3H_2S + 3PSI$$

Reacţionează cu pentaclorura de antimoniu (100—110°C) cu explozie şi cu tetraclorura de staniu formînd compuşi diferiţi după temperatura de reacţie :

$$3SbCl_5 + 3PH_4I = SbI_3 + 2SbCl_3 + 9HCl + PH_3 + P_2$$

$$4SnCl_4 + 4PH_4I = SnI_4 + 3SnCl_2 + 10HCl + 2PH_3 + P_2 (90-160°C)$$

Hidroxidul de tetrametilfosfoniu $[P(CH_3)_4]OH$ este o bază puternică aşa cum rezultă din măsurători de conductibilitate.

Sulfatul de fosfoniu. Acidul sulfuric absoarbe fosfina mai ales cu scăderea temperaturii. La —22°C se depune pe fundul tubului de reacţie o masă albă cristalină delicvescentă. Substanţa este stabilă numai la o temperatură joasă.

Fosfine. Substituind hidrogenul în hidrogenul fosforat cu radicali organici se obţin fosfine. Legătura între fosfor şi substituent este covalentă. Ele sînt analoge aminelor. Se cunosc fosfine primare, secundare şi terţiare PH_2R, $PHRR'$ şi $PRR'R''$.

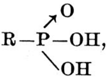
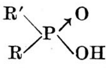
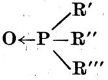
Fosfinele primare şi secundare se obţin prin acţiunea iodurilor organice asupra iodurii de fosfoniu în prezenţa oxidului de zinc :

$$2PH_4I + 2RI + 2ZnO = 2H_2PR + 2ZnI_2 + 2H_2O$$

$$2PH_4I + 4RI + 3ZnO = 2HPR_2 + 3ZnI_2 + 3H_2O$$

Fosfinele terţiare se obţin prin acţiunea unui compus organo-magnezian asupra triclorurii de fosfor :

$$PCl_3 + 3MgRX = 3MgClX + PR_3$$

Fosfinele sînt mai bazice decît hidrogenul fosforat şi mai puţin bazice decît aminele. Prin oxidarea fosfinelor cu acid azotic se obţin acizi fosfonici  fosfinici  sau oxizi  după cum se oxidează o fosfină primară, secundară sau terţiară. Sărurile acestor acizi se utilizează ca insecticide, medicamente etc. Se cunosc sililfos-

fine, stanilfosfine, borilfosfine și alanilfosfine (G. Fritz și G. Poppenburg — 1963):

$$3(CH_3)_3Si-Cl + 3NaPH_2 = [(CH_3)_3Si]_3P + 3NaCl + 2PH_3$$

Fosfuri. Hidrogenul fosforat formează compuși de substituție cu metalele, mai ușor decît amoniacul. Aceștia sînt analogi amidurilor, imidurilor și azoturilor. Se pot prepara barbotînd hidrogen fosforat print-o soluție de amoniac lichid ce conține un metal alcalin sau alcalino-pămîntos:

$$PH_3 + Na = PH_2Na + 1/2H_2$$

Mulți dintre compușii de substituție adiționează molecule de amoniac. Aceste combinații încălzite evoluează diferit:

$$PH_2K \longrightarrow P_5K_2 \qquad PH_2Li \cdot 4NH_3 \longrightarrow PHLi_2$$

$$PH_2Na \longrightarrow PHNa_2 \longrightarrow P_5Na_2 \qquad (PH_2)_2Ca \cdot 6NH_3 \longrightarrow PHCa$$

Nu se cunosc fosfurile normale PK_3 și PNa_3 (C. Legoux — 1943). Fosfurile se mai prepară încălzind elementele în raport stoechiometric sau reducînd fosfații cu cărbune în cuptor electric sau trecînd un curent de hidrogen fosforat prin soluții (PAg_3, P_2Cu_3):

$$PH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3P \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

Fosfurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și cea de aluminiu se consideră produși de sustituție ai hidrogenului fosforat. Fosfurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și ale elementelor din grupa a III-a sînt probabil săruri electrovalente. Fosfurile metalelor grele se aseamănă cu combinațiile intermetalice. Sînt compuși bertolidici. Acestea nu sînt atacate decît greu de apă și de acizii diluați. Unele fosfuri sînt folosite în metalurgie ca dezoxidanți (de exemplu, fosfura de staniu la fabricarea bronzurilor).

Proprietăți fiziologice. Hidrogenul fosforat este un gaz toxic. Procesul începe prin paralizia sistemului nervos central și atacarea sîngelui.

Recunoaștere și determinare. Fosfina se poate recunoaște prin miros. Arde cu flacără luminoasă transformîndu-se în anhidridă fosforică și fosfor roșu. Este absorbită de clorură de cupru (I) în acid clorhidric. Iodura de mercur (II) în iodură de potasiu sau azotatul de argint o absorb. Poate fi dozată gravimetric după oxidare la pirofosfat sau volumetric titrînd iodul rezultat din reacția cu acid iodic. Acidimetric se determină titrînd acidul clorhidric rezultat în reacția (M. Wilmet — 1927):

$$PH_3 + 3HgCl_2 = P(HgCl)_3 + 3HCl$$

Întrebuințări. Derivați ai hidrogenului fosforat gazos se utilizează ca insecticide, medicamente etc. Unele fosfuri sînt utilizate

ca antioxidanţi. Fosfinele organice sînt liganzi interesanţi, utilizaţi în prepararea unor combinaţii complexe.

Hidrogenul fosforat lichid. A fost descoperit de Paul Thénard (1844). Se prepară într-un flacon P. Woolf cu trei gîturi, umplut două treimi cu apă la 60°C, din care aerul a fost evacuat cu un curent de hi-

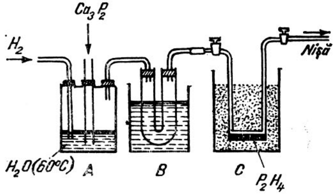


Fig. 211

drogen. Fosfura de calciu concasată ca un bob de mazăre cade printr-un tub lateral sub nivelul apei (fig. 211). Într-un tub lateral vidat se condensează vaporii de apă antrenaţi, apoi într-un alt vas răcit cu gheaţă şi sare se reţine difosfina. Se lucrează la întuneric ca să se evite explozia (L. Gattermann şi W. Haufsknecht—1890). În reacţie se formează şi fosfină. Este probabil că în reacţia de formare a fosfurii de calciu din fosfat tricalcic se formează pe lîngă fosfură Ca_3P_2 şi difosfură Ca_2P_2. Ultima ar da cu apă hidrura lichidă.

Se mai formează difosfină prin acţiunea acidului azotic asupra fosfinei şi în toate reacţiile în care apare hidrogen fosforat inflamabil ca de exemplu :

$$12P + 8KOH + 8H_2O = 2P_2H_4 + 8KH_2PO_2$$

Difosfina este un lichid incolor, foarte refringent. Ridicarea temperaturii, lumina, prezenţa unor substanţe (HCl, HI etc.) provoacă explozie. Punctul său de topire este —99°C şi cel de fierbere 56°C. Din densitatea de vapori şi analiză rezultă formula P_2H_4 (P. Royen şi W. L. Hill 1938). Are o formulă asemănătoare hidrazinei fără a avea proprietăţi bazice. Are proprietăţi reducătoare remarcabile. În contact cu aerul arde cu formare de pentaoxid de difosfor :

$$P_2H_4 + 7/2O_2 = P_2O_5 + 2H_2O$$

Hidrogenul fosforat solid. U. J. J. Le Verrier a constatat că fosfina brută care se aprinde spontan depune la lumină un solid galben şi pierde proprietatea de a se mai aprinde la aer. După L. J. Thénard acesta ar avea formula P_2H şi ar proveni din P_2H_4. În anul 1909, A. Stock i-a dat formula $P_{12}H_6$.

S-a descris un hidrogen fosforat solid galben și unul oranj. Cel galben se obține descompunînd fosfura de calciu cu apa și trecînd gazele peste clorură de calciu anhidră care rețin $P_{12}H_6$ (L. Gattermann și W. Haufsknecht). Fosfura inflamabilă se descompune:

$$5P_2H_4 = 6PH_3 + 2P_2H$$

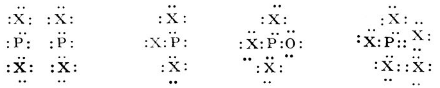
Se dizolvă clorura de calciu cu acid clorhidric, se spală cu alcool produsul rezultat și se usucă în vid și în absența luminii. Se mai prepară prin acțiunea apei asupra P_2I_4 sau prin acțiunea fosfinei asupra triclorurii sau tribromurii de fosfor etc. Este un corp galben, amorf, stabil în absența aerului, umidității și luminii. Se descompune la încălzire în vid la 110—140°C:

$$5P_{12}H_6 = 6PH_3 + 6P_9H_2$$

Pe la 400°C se descompune în fosfor roșu și hidrogen. Nici unul dintre acești compuși solizi nu posedă spectru de raze X caracteristic (P. Royen — 1936). Se admite astăzi că este vorba de produse de absorbție a trihidrurii de fosfor de către fosforul amorf. Publicații mai recente contestă existența acestor compuși (P. Royen și W. L. Hill 1936—1938).

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HALOGENII

Fosforul formează halogenuri de tipul: P_2X_4 (X = Cl, I), PX_3 (X = F, Cl, Br, I), PX_5 (X = F, Cl, Br, I), oxitrihalogenuri de tipul: POX_3 (X = F, Cl, Br) (tabelul 98). Pe lîngă aceste combinații se mai cunosc halogenuri mixte, oxihalogenuri mixte și alte tipuri de oxihalogenuri ($P_2O_3Cl_4$). Structurile electronice ale acestor compuși pot fi formulate astfel:



Dihalogenurile conțin doi atomi de fosfor legați printr-o covalență. Trihalogenurile conțin un dublet neparticipant de care se poate lega un atom de oxigen pentru a rezulta oxihalogenurile. Înlocuind atomul de oxigen prin doi atomi de halogen se obțin pentahalogenuri. Ultimii doi atomi de halogen sînt legați mai slab ceea ce explică faptul că pentahalogenurile pot ceda ușor halogen.

Halogenurile sînt combinații exoterme, deci stabile. Ele se apropie de combinațiile halogenate ale metalelor. Căldurile de formare scad o dată cu creșterea masei atomice. Sînt descompuse de apă dînd acizi ai fosforului și hidracidul respectiv cu dezvoltare de căldură.

Trihalogenurile sînt mai stabile decît pentahalogenurile. Trihalogenurile hidrolizează rapid cu apa. Oxigenul, sulful și halogenii oxidează trihalogenurile la POX_3, PSX_3 și PX_5. Trihalogenurile se comportă ca baze Lewis slabe, tendință care crește cu numărul de ordine al halogenului.

Pentahalogenurile hidrolizează ușor. Unele prezintă conductibilitate electrică ceea ce sugerează o structură ionică. Trihalogenurile sînt combinații covalente cu un anumit caracter ionic. Structura de piramidă cu baza un triunghi și atomul de fosfor în vîrf se explică prin utilizarea de către

Tabelul 98. **Proprietățile fizice ale halogenurilor fosforului**

Tipul	Compusul	Starea de agregare	Culoarea	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C
PX_3	PF_3	gaz	incolor	−95	−160
	PCl_3	lichid	incolor	76	−91 ?
	PBr_3	lichid	incolor	173	− 40
	PI_3	solid	roșu	desc.	61
	PF_5	gaz	incolor	−84	−94
PX_5	PCl_5	solid	alb-gălbui	subl.	166
	PBr_5	solid	galben	—	desc.
	P_2Cl_2	lichid	incolor	180	−28
P_2X_4	P_2I_2	solid	oranj	desc.	125
POX_3	POF_3	gaz	incolor	−40	−68
	$POCl_3$	lichid	incolor	105	2
	$POBr_3$	solid	incolor	193	56

fosfor a unei serii de orbitali intermediari între p^3 și sp^3. Pentahalogenurile sînt și ele combinații covalente. Hibridizarea sp^3d explică structura trigonal bipiramidală, adică simetria $\mathbf{D_{3h}}$, observată la aceste halogenuri.

Fluoruri de fosfor. *Trifluorura de fosfor* PF_3. A fost preparată impură de H. Davy și E. Mac Ivor (1875) și studiată de H. Moissan (1886). Se obține distilînd fluorură de plumb sau mercur în prezența fosforului. Prepararea trifluorurii de fosfor se face turnînd picătură cu picătură trifluorură de arsen într-un balon cu triclorură de fosfor (H. Moissan — 1885).

$$AsF_3 + PCl_3 = AsCl_3 + PF_3$$

Gazul trece printr-un vas spălător cu apă, se usucă pe piatră ponce sulfurică și se culege pe cuva de mercur. Se mai prepară prin reacția :

$$3ZnF_2 + 2PBr_3 = 3ZnBr_2 + 2PF_3$$

Se obține și tratînd pentaoxidul de difosfor cu fluorură de cupru (II) (G. Tarbutton, E.P. Egan, S.G. Frary — 1941).

Trifluorura de fosfor este un gaz incolor. Se lichefiază la −101°C și se solidifică la −151,5°C. Din spectrul Raman și difracție de electroni rezultă o moleculă în formă de piramidă triunghiulară cu fosforul în vîrf și distanță P — F = 1,54 Å. Unghiul din vîrf este de 104°. Are momentul de dipol 1,03 D. Conductibilitatea specifică mică ($4,2 \cdot 10^{-10}$ Ω^{-1} cm^{-1}) a trifluorurii de fosfor la −113°C indică o autoionizare foarte mică.

Trifluorura este un compus nesaturat, care cu fluorul se transformă în pentafluorură. Adiţionează clorul, bromul şi iodul. Cu oxigenul şi sulful se formează POF_3 şi PSF_3. Este distrusă la cald de bor, siliciu, sodiu şi la roşu de platină. Atacă sticla cu formare de fosfor şi fluorură de siliciu. Cu apa formează un compus fluoro-oxifosforos.

Formează combinaţii complexe cu metalele de tranziţie, similare celor pe care îi formează oxidul de carbon. Ca şi oxidul de carbon este foarte toxică formînd cu hemoglobina un complex.

Pentafluorura de fosfor PF_5. A fost descoperită de E. T. Thorpe (1875) şi studiată de H. Moissan. Se formează prin acţiunea fluorului asupra trifluorurii, sau prin acţiunea fosforului roşu asupra pentafluorurii de iod.
Se prepară tratînd picătură cu picătură pentaclorura de fosfor cu trifluorură de arsen şi condensînd podusele în tuburi răcite sub —70°C :

$$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3$$

Se mai poate prepara pe baza reacţiilor :

$$6P_2O_5 + 5CaF_2 = 2PF_5 + 5Ca(PO_3)_2$$

$$MPF_6 = MF + PF_5$$

Pentafluorura de fosfor este un gaz incolor, cu miros neplăcut care fumegă la aer. Densitatea sa este 4,49. Solidul se topeşte la —93,7°C şi lichidul fierbe la—84,5°C. Prin difracţie de electroni rezultă o bipiramidă triunghiulară cu fosforul în centru. Spre deosebire de pentaclorură, pentafluorura are aceeaşi structură în stare gazoasă ca şi în stare solidă. Încălzită la roşu se descompune în trifluorură şi fluor. Reacţionează cu apa :

$$PF_5 + H_2O = POF_3 + 2HF$$

Cu amoniacul fomează un produs galben de adiţie $2PF_5 \cdot 5NH_3$.

Acidul hexafluorofosforic HPF_6. Se poate prepara din pentaoxid de difosfor şi acid fluorhidric concentrat alături de HPO_2F_2 şi H_2PO_3F. Sărurile sale se prepară din fluorurile metalelor respective şi pentafluorura de fosfor la cald. Sarea de sodiu $NaPF_6 \cdot H_2O$ se obţine în reacţia :

$$NaCl + PCl_5 + 6HF = NaPF_6 + 6HCl$$

Studiul cu raze X al sării de potasiu indică faptul că ar fi o sare mixtă a acidului dimer H_2F_2 : K — F_2 — (PF_4) întrucît patru atomi de fluor înconjoară tetraedric fosforul. Ionul PF_6^- este mult mai stabil decît ionul PCl_6^-. Sărurile respective se prepară mai convenabil tratînd clorurile metalice, dizolvate în acid fluorhidric lichid, cu pentaclorură de fosfor (Inorganic Syntheses—1950).

Cloruri de fosfor. *Diclorura de fosfor* P_2Cl_4. A fost descoperită şi studiată de A. Besson şi L. Fourier (1910). Se prepară supunînd efluviilor un amestec de triclorură de fosfor şi hidrogen. În aparat se formează un precipitat şi un lichid care se distilă în vid pentru a-l purifica.

Diclorura este un lichid uleios rău mirositor. Emite vapori albi și se aprinde spontan la aer. Fierbe în gaz inert la 180°C descompunîndu-se ușor. Se topește la —28°C.

Triclorura de fosfor PCl_3. J. L. Gay-Lussac și L. T. Thénard au descoperit în anul 1808 triclorura de fosfor. Se obține prin acțiunea clorului asupra fosforului alb sau roșu în exces, de care se separă prin rectificare și condensare într-un recipient răcit (W. Reckschinski — 1925).

$$P + 3/2Cl_2 = PCl_3 \qquad \Delta H = 76 \text{ kcal}$$

Se separă de pentaclorura formată distilînd în prezența unui exces de fosfor. Fosforul acționează și asupra triclorurii de iod, clorurilor de cupru, fier sau mercur. Difosfatul tricalcic reacționează la cald cu acid sulfuric transformîndu-se în metafosfat. Acesta cu un curent de clorură de sulf la 1000°C în prezența dioxidului de siliciu sau a cărbunelui drept catalizator formează triclorură de fosfor. Se mai prepară prin reacțiile :

$$6SO_2Cl_2 + P_4 = 4PCl_3 + 6SO_2$$

$$3P_2I_4 + 12AgCl = 4PCl_3 + 12AgI + 1/2P_4$$

Triclorura de fosfor este un lichid incolor, refringent, fumegător la aer, cu miros înțepător. Densitatea sa este 1,597 la 10°C. Lichidul fierbe la 75°C și solidul se topește la —111,8°C. Densitatea de vapori corespunde formulei PCl_3. Are o structură piramidală cu fosforul în vîrf, distanța P — Cl = 1,98 Å și unghiul Cl — P — Cl de 101 ± 2°C.

Triclorura de fosfor dizolvă fosforul și alte substanțe utilizîndu-se în ebulioscopie. Este solubilă în benzen, disulfură de carbon, cloroform, eter. Prezintă un moment de dipol de 1 D. Căldura de formare din elemente este 75,8 kcal. Deci este un corp stabil. Fluorul deplasează clorul formînd pentafluorură. Reacționează cu apa formînd acid clorhidric și oxitriclorură de fosfor. Cu bromul s-au pus în evidență produși de substituție sau de adiție. Ozonul și oxigenul o transformă în oxitriclorură de fosfor și chiar pentaoxid de difosfor, iar sulful în tiotriclorură de fosfor. Cloratul de potasiu o oxidează :

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$$

Cu metalele formează fosfuri și cloruri. Reacționează cu apa rece formînd acid fosforos și acid clorhidric :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl \qquad \Delta H = -64 \text{ kcal}$$

Această reacție explică proprietatea triclorurii de a fumega la aer. Cu apa caldă reacția respectivă este mai complexă :

$$5PCl_3 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 2P + 15HCl$$

Pe cale cromatografică s-au pus în evidență în soluție slab bazică produșii principali de hidroliză $H_2P_2O_5^{2-}$ și HPO_3^{2-} cu cantități mici de $HP_2O_5^{3-}$,

$H_2P_2O_7^{2-}$, HPO_4^{2-} etc. (E. Thilo, D. Heinz — 1955). Triclorura de fosfor reacţionează cu hidrogenul sulfurat lichid la cald şi cu disulfura de hidrogen (J. Dodonow şi H. Medox — 1928):

$$2PCl_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HCl$$

$$3PCl_3 + 3S_2H_2 = P_2S_5 + PSCl_3 + 6HCl$$

Reacţionează de asemenea cu anhidrida sulfuroasă şi sulfurică:

$$SO_2 + 3PCl_3 = 2POCl_3 + PSCl_3$$

$$SO_3 + PCl_3 = SO_2 + POCl_3$$

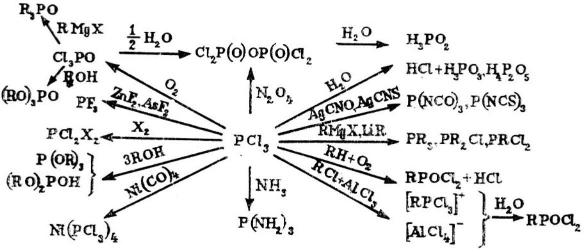
Acidul sulfuric este parţial redus, conform reacţiei:

$$2PCl_3 + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + 5HCl + P_2O_5 + ClSO_3H$$

Triclorura de fosfor reduce clorurile şi oxiclorurile de sulf, anhidrida sele noasă, anhidrida arsenoasă, oxizii de antimoniu şi bismut, mulţi oxiz metalici. Sulfurile metalice sînt transformate în sulfuri de fosfor şi clorurii Reacţionează cu zincul la roşu rezultînd diclorura de zinc:

$$2PCl_3 + Zn = ZnCl_2 + P_2Cl_4$$

Reacţiile principale ale triclorurii de fosfor, dintre care unele sînt tipice şi pentru alţi compuşi MX_3 sau MOX_3 sînt prezentate în schema:



Formează compuşi de adiţie: $PCl_3 \cdot PtCl_2$, $2PCl_3 \cdot PtCl_2$, $PCl_3 \cdot AuCl$ etc. Triclorura de fosfor este o otravă violentă. La o concentraţie de 0,004 mg/l în aer provoacă moarte după şase ore.

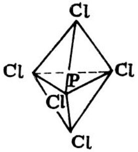
Pentaclorura de fosfor. A fost descoperită de H. Davy în anul 1810. P. L. Dulong (1816) a stabilit constituţia sa. Pentaclorura de fosfor se poate obţine din triclorură sau fosfor roşu în disulfură de carbon cu un exces de clor în mediu anhidru (E. A. Bulashevich — 1955):

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

În primul caz un curent de dioxid de carbon antrenează triclorura de fosfor în exces la 80°C, iar în ultimul caz eliminînd dizolvantul, cristalizează pentaclorura. Apare și în reacțiile dintre clor și hidrogen fosforat sau prin acțiunea clorurii de sulf sau a clorurii de tionil asupra triclorurii de fosfor la 160°C.

Pentaclorura de fosfor este un corp solid, alb, cristalizabil. Anomaliile densității de vapori au fost interpretate prin disocierea sa termică în triclorură de fosfor și clor. În atmosferă de triclorură de fosfor sau clor, pentaclorura de fosfor se vaporizează aproape fără descompunere, cu o masă moleculară în fază de vapori, aproape egală cu cea care corespunde formulei PCl_5 · Se topește la 159—160°C, însă lichidul nu se solidifică decît între 148 și 154°C, ceea ce indică existența a două forme.

Considerații teoretice (R. Daudel — 1944), spectrul Raman, difracția de electroni, constanta dielectrică, indică aceeași structură în lichid și gaz de bipiramidă triunghiulară (I). Pentru clorura solidă studiul cu raze X (H. M. Powell, D. Clark și A. F. Wells — 1941) au indicat o structură ionică (II). Ionii PCl_4^+ și PCl_6^- se aranjează în rețea ca și ionii în rețeaua iodurii de cesiu :



$[PCl_6]^-$ $[PCl_4]^+$

I II

Conductibilitatea electrică a pentaclorurii de fosfor în $POCl_3$ în $C_6H_5NO_2$, MCN sugerează o ionizare în PCl_4^+ și PCl_6^-. Electroliza pentaclorurii de fosfor în MCN sau $C_6H_5NO_2$ susține structura ionică. Procesele de la electrozi se pot scrie (D. S. Payne — 1953) :

$$PCl_6^- = PCl_5 + 1/2Cl_2 + e$$

$$2PCl_4^+ + 2e = PCl_3 + PCl_5$$

Eforturile de a izola ionul PCl_6^- au rămas fără succes (V. Gutmann 1952).

Spectrele de masă ale pentaclorurii de fosfor indică specii ca P_2Cl_9, P_2Cl_7, P_2Cl_5 etc., care s-au interpretat ca datorite unui echilibru între moleculele dimere P_2Cl_{10} și PCl_4^+ PCl_6^- (T. Kennedy, D. S. Payne, R. I. Reed și W. Snedden — 1959).

Studii de schimb izotopic cu ^{36}Cl între PCl_5 și Cl_2 în tetraclorură de carbon arată că cei trei atomi din planul ecuatorial situați la o distanță mai scurtă schimbă mai repede.

Prin ridicarea temperaturii, pentaclorura de fosfor se disociază în triclorură și clor. Stabilitatea mai mică a pentaclorurii în raport cu a triclorurii a fost explicată pe baza raportului razelor. Disocierea este totală la 350°C. În consecință este un clorurant energic. Hidrogenul o reduce la triclorură și acid clorhidric sau chiar la fosfor roșu.

La roșu, oxigenul reacționează formînd oxitriclorură de fosfor:

$$PCl_5 + 1/2O_2 = POCl_3 + Cl_2 \qquad \Delta H = -40 \text{ kcal}$$

Cu oxizii formează analog, oxihalogenură și halogenuri metalice:

$$MO + PCl_5 = POCl_3 + MCl_2$$

În ultima fază se formează pentaoxid de difosfor. Reacționează cu selenul, arsenul, antimoniul formînd cloruri și triclorură de fosfor. Cu metalele formează cloruri și triclorură de fosfor, fosfor sau chiar o fosfură, dacă temperatura este înaltă. Cu apa formează oxitriclorură de fosfor și acid clorhidric, iar cu un exces de apă are lor reacția:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl \qquad \Delta H = 118{,}9 \text{ kcal}$$

Pentaclorura reacționează cu amoniacul, cu hidrogenul sulfurat sau cu hidrogenul fosforat:

$$3PCl_5 + PH_3 = 3HCl + 4PCl_3$$

$$3PCl_5 + 5PH_3 = 15HCl + 8P$$

De asemenea reacționează cu anhidrida sulfuroasă, sulfurică și chiar cu acidul sulfuric:

$$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$$

Pentaclorura de fosfor formează o serie de compuși de adiție: $PCl_5 \cdot AsCl_5$, $PCl_5 \cdot BCl_3$, $PCl_5 \cdot AlCl_3$, $CrO_2Cl_2 \cdot PCl_5$ etc. Compușii de adiție sînt probabil compuși ionici, $[PCl_4]^+ [BCl_4]^-$, $[PCl_4]^+ [ICl_2]^-$ etc.

Pentaclorura de fosfor reacționează cu clorurile metalelor tari, tetra și pentavalente (Al, Fe, Cl, Sb^{III}, Sn, Zr, Se, Pt, Sb^V, Mo, W) spre a forma combinații complexe. Reacționează cu amidura de sodiu în atmosferă de azot:

$$3PCl_5 + 10NaNH_2 = P_3N_5 + 5NH_4Cl + 10NaCl$$

$$3PCl_5 + 15NaNH_2 = 3P(NH_2)_5 + 15NaCl$$

Pentaclorura de fosfor se utilizează în chimia organică drept clorurant:

$$RCOOH + PCl_5 = RCOCl + POCl_3 + HCl$$

Bromuri de fosfor. *Tribromura de fosfor.* A. J. Balard (1826) a descoperit tribromura de fosfor. Se prepară direct din elemente lăsînd să cadă picătură cu picătură brom peste fosfor pentru a încetini reacția sau folosind fosfor roșu sau elementele în disulfură de carbon. Se obține

făcînd să reacţioneze elementele sub o pătură de benzină sau în atmosferă de dioxid de carbon (W. Reckschinski — 1925). Produsul obţinut trebuie rectificat.

Tribromura de fosfor este un lichid incolor, care fumegă la aer, se solidifică la $-41,5°C$ şi fierbe la $170,8°C$. Densitatea sa este 2,85234 la 15°C. Este solubilă în eter, cloroform, benzen, disulfură de carbon, hidrogen sulfurat lichid. Dizolvă iodul. Prezintă o structură de piramidă triunghiulară cu distanţa $P - Br = 2,23$ Å şi unghiul din vîrf $101 \pm 2°$. Are momentul de dipol 0,52 D.

Tribromura de fosfor se combină cu bromul formînd pentabromura de fosfor. Clorul deplasează bromul din tribromură. Oxigenul deplasează bromul din tribromură de fosfor la 200°C, fosforul oxidîndu-se :

$$2PBr_3 + 5/2O_2 \rightleftarrows P_2O_5 + 3Br_2$$

Este descompusă de mercur şi de apă conform reacţiilor :

$$2PBr_3 + 3Hg = 3HgBr_2 + 2P$$

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

Cu hidrogenul sulfurat se formează sulfură de fosfor şi acid bromhidric. Cu amoniacul lichid la $-70°C$ se formează fosfamină albă. Tribromura de fosfor formează mulţi compuşi de adiţie: $AlBr_3 \cdot PBr_3 \cdot C_2H_5Br$, $Ir_2Br_3 \cdot 3PBr_3$, $Ir_2Br_3 \cdot 2PBr_3$, $PBr_3 \cdot BBr_3$ etc. Tribromura de fosfor se utilizează ca reducător în chimia organică.

Pentabromura de fosfor. A. J. Balard a descoperit pentrabromura de fosfor în anul 1826. Se obţine din elemente cu precauţiile necesare sau amestecînd tribromura cu brom :

$$PBr_3 + Br_2 \rightleftarrows PBr_5$$

Reacţia are loc în cîteva zile. Se formează şi în reacţia :

$$PCl_3 + IBr_5 = PBr_5 + ICl_3$$

Pentabromura de fosfor este un corp solid, cristalin, care fumegă la aer. Există o pentabromură de fosfor galbenă şi una roşie. Se disociază prin încălzire. Pentru structura moleculei gazoase se atribuie aceeaşi formulă ca şi pentru clorură, însă pentru compusul solid s-a atribuit structura ionică $PBr_4^+Br^-$ (H. M. Powell şi D. Clark — 1941). Este un electrolit anormal, care se polimerizează şi formează complecşi cu bromul cum se dovedeşte prin electroliză (W. A. Plotnikow — 1923), prin numere de transport şi măsurători crioscopice (W. Finkelstein — 1927).

Prin analiză termică s-au pus în evidenţă compuşii: PBr_7, PBr_9, PBr_{15}, PBr_{17} (N. A. Pushin şi J. Makuc 1950—1952). Pentabromura se disociază la cald în tribromură. În stare gazoasă este complet disociată în tribromură de fosfor şi brom (G. S. Harris şi D. S.

P a y n e — 1958) Apa şi hidrogenul sulfurat o descompun conform reacţiilor :

$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$$

$$PBr_5 + H_2S = PSBr_3 + 2HBr$$

Hidrogenul fosforat o reduce la tribromură sau fosfor. Metalele o descompun cu formare de bromuri şi fosfuri. Formează mulţi compuşi de adiţie : $PBr_5 \cdot 9NH_3$, $Au_2Br_3 \cdot PBr_5$, $PBr_3 \cdot PBr_5$, $AlBr_3 \cdot PBr_5 \cdot C_2H_5Br$, $CrO_2Cl_2 \cdot PBr_5$ etc.

Ioduri de fosfor. *Diiodura de fosfor* P_2I_2. J . L . G a y - L u s s a c a preparat diiodura de fosfor în anul 1814. Se poate prepara prin acţiunea directă a iodului asupra fosforului roşu la 60°C (C . W . D o u g h t y — 1905) :

$$P_4 + 4I_2 = 2P_2I_4 \qquad \Delta H = -41 \text{ kcal}$$

Reacţia se mai poate realiza în disulfură de carbon. Diiodura se separă răcind soluţia la zero grade sau evaporînd dizolvantul cu dioxid de carbon. Se formează şi în cursul acţiunii iodului asupra hidrogenului fosforat.

Are aspectul unor ace prismatice roşii, care se topesc la 124,5°C. Se dizolvă în disulfură de carbon şi în hidrogen sulfurat lichid în care este conductibilă. Pe baza densităţii de vapori şi în corelaţie cu hidrogenul fosforat lichid P_2H_4, i se atribuie formula $I_2 = P - P = I_2$ (Y . C . L e u n g . J . W a s e r — 1965). Distanţa $P - I$ este 2,475 Å, cea $P - P$ este 2,12 Å şi unghiul $I - P - P$ este 93°9′. Se descompune termic formînd fosfor roşu.

Arde în oxigen sau dioxid de azot, formînd oxizi de fosfor. Reacţia cu apa este complexă :

$$P_2I_4 + 5H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_2 + 4HI$$

Au fost semnalaţi ca produşi : acidul iodhidric, fosforos, hidrogen fosforat gazos etc. Printre ipotezele asupra accelerării transformării fosforului alb în roşu de către iod s-a admis de unii că agentul accelerator este P_4I, P_2I_4, sau chiar P_5I_4, care se descompun eliberînd fosfor roşu. Cu tribromura de bor formează compusul cristalin galben $P_2I_4 \cdot 2BBr_3$. Acesta cu apa formează acizii boric, bromhidric, iodhidric şi fosforic. Diiodura de fosfor se utilizează ca reducător în chimia organică (V. A u g e r — 1904).

Triiodura de fosfor. Această substanţă a fost descoperită de J . L . G a y - L u s s a c în anul 1814. Se prepară din fosfor alb sau roşu şi iod dizolvate în disulfură de carbon. Se concentrează soluţia şi se răceşte cu amestec de gheaţă şi sare (F . E . E . G e r m a i n şi R . N . T r a x l e r — 1927). Din acid iodhidric gazos şi triclorură de fosfor se obţine triiodura pură.

Triiodura de fosfor este un corp solid, roşu închis, cristalizat în lamele hexagonale. Se topeşte la 61°C. Fierbe la 120°C sub o presiune de 15 mm Hg. Peste această temperatură să disociază. Se dizolvă în disulfură de carbon.

Are o structură piramidală ca şi ceilalţi derivaţi de acest tip ai fosforului. Studiile cu raze X indică o piramidă puţin turtită, cu distanţa P—I = 2,52Å şi unghiul $\widehat{I-P-I} = 98° \pm 4°$.

Oxigenul deplasează iodul cu aprindere. Apa o descompune punînd iod în libertate şi cu formare de acid iodhidric şi fosforic. Bromura de bor o reduce conform reacţiei :

$$2PI_3 + 2BBr_3 = P_2I_4.2BBr_3 + I_2$$

Halogenuri mixte. Se cunosc următorii derivaţi trihalogenaţi ai fosforului : $PFCl_2$, PF_2Cl, PF_2Br şi $PFBr_2$. Primii doi se obţin încălzind un amestec de triclorură de fosfor şi trifluorură de antimoniu la 200°C. Au puncte de fierbere diferite şi se pot separa.

Se cunoaşte şi un compus pentahalogenat mixt : PF_3Cl_2. Se obţine încălzind volume egale de clor şi trifluorură de fosfor. Este un gaz incolor. Se condensează la 10°C şi se solidifică la —8°C. Difracţia de electroni şi existenţa unui moment de dipol indică o structură bipiramidală. Se cunoaşte o formă covalentă şi o formă ionică obţinută din pentaclorura de fosfor şi trifluorura de arsen (L. Kolditz — 1956). S-au preparat şi PF_3Br_2 şi PF_3I_2.

Sînt indicaţi în literatură următorii derivaţi cloruraţi : PCl_2Br, $PClBr_2$, PCl_3Br_4, PCl_3Br_2 etc. Amestecul de triclorură şi tribromură de fosfor, clorurarea tribromurii şi bromurarea triclorurii permite obţinerea unor compuşi ca $PClBr_2$ şi PCl_2Br. Y. A. Fulkow şi A. A. Kusmenko (1951) au studiat amestecul de triclorură (bromură) de fosfor şi triclorură (bromură) de iod prin analiza termică punînd în evidenţă compuşii PCl_6I şi PBr_6I :

$$PCl_3 + 2ICl = PCl_5 + I_2$$

$$PCl_5 + ICl = PCl_6I$$

Se cunosc compuşi care conţin clor, brom şi iod. Au fost separaţi în stare cristalină prin recristalizare din tetraclorură de carbon caldă, şi formulaţi ionic datorită conductibilităţii electrice în nitrobenzen :

$$PBr_5 + ICl = (PBr_4)^+(BrICl)^-$$

$$PCl_5 + IBr = (PCl_4)^+(BrICl)^-$$

Oxihalogenurile fosforului. Se cunoaşte un mare număr de oxihalogenuri.

Moleculele de tip POX_3 au formă tetraedrică cu caracter de dublă legătură între fosfor şi oxigen. S-a spus că orbitalii 3*d* au probabil un rol în formarea legăturilor ca şi în PX_3. Diamagnetismul aşteptat pentru moleculele POX_3 a fost observat pentru $POCl_3$. Se cunosc oxihalogenuri numai pentru fosforul pentavalent. La acestea se adaugă oxihaligenuri mixte (tabelul 99).

Oxitrifluorura de fosfor POF_3. H. Moissan (1886) a preparat-o prin reacțiile:

$$2POCl_3 + 3ZnF_2 = 3ZnCl_2 + 2POF_3$$

$$PF_3 + 1/2O_2 = POF_3$$

$$P_2O_5 + 6HF = 2POF_3 + 3H_2O$$

Tabelul 99. **Proprietățile fizice ale oxihalogenurilor fosforului**

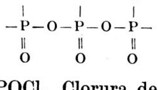
Combinația	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Densitatea g/cm³
POF_3	−39,4	−39,8	—
$POCl_3$	1,3	105,1	1,71
$POBr_3$	56	192	—
POF_2Cl	−96,4	3,1	1,656
$POFCl_2$	−80,1	52,9	1,593
$POFBr_2$	−117,2	110,1	—
POF_2Br	−84,8	30,5	—
$POCl_2Br$	11,0	137,6	—
$POClBr_2$	~30	165	—
$POFClBr$	—	~80	—
$P_2O_3Cl_4$	—	65	—
$P_4O_4Cl_{10}$	37	105	—

Este un gaz incolor, care se lichefiază la 16°C sub o presiune de 15 atm. Prin difracție de electroni i se atribuie o structură tetraedrică. Distanța P—O este 1,45 Å, iar P—F este 1,52 Å. Unghiul $\widehat{F-P-F}$ este 102,5 ± 2°. Prezintă un moment de dipol de 1,69 D.

Este descompusă de apă:

$$POF_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HF$$

Formează compuși de adiție cu anumite cloruri metalice. Prin descărcări electrice într-un amestec de trifluorură de fosfor și oxigen la −75°C se obține $P_7O_{10}F_{15}$, care la 0°C descompune dînd POF_3, PF_5, $P_2O_3F_4$ și un polimer higroscopic și hidrolizabil PO_2F (U. Wannagat și J. Rademachers — 1957), a cărui structură ar fi:



Oxitriclorura de fosfor $POCl_3$. Clorura de fosforil sau oxitriclorura de fosfor a fost obținută de C. A. Wurtz (1847). Se prepară în laborator pe baza reacțiilor:

$$PCl_3 + H_2O + Cl_2 = POCl_3 + 2HCl$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6CO + 6Cl_2 \xrightarrow{350°C} 2POCl_3 + 6CO_2 + 3CaCl_2$$

Oxitriclorura se culege într-un recipient răcit. Ultima reacţie a fost realizată industrial. Se poate utiliza acţiunea fosgenului asupra acidului metafosforic sau asupra unui fosfat al unui metal. Distilînd un amestec de pentaclorură de fosfor şi acid oxalic anhidru sau acid boric cristalizat se obţine oxitriclorură de fosfor. Ia naştere şi în reacţiile :

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$$

$$P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$$

$$P_2O_5 + 6NaCl = 2POCl_3 + 3Na_2O$$

Se mai obţine în reacţia dintre pentaoxidul de difosfor şi acid clorhidric, dintre pentaclorură şi oxigen, oxizi metalici şi nemetalici.

Oxitriclorura este un lichid incolor, care fumegă la aer. Densitatea sa este 1,50987 la 107°C. Se topeşte la 2°C şi fierbe la 107,5°C. Date ebulioscopice confirmă formula $(POCl_3)_3$ sau formula $POCl_3$ (în CS_2, $CHCl_3$), după dizolvantul utilizat. Posedă un moment de dipol de 2,40 D. Este utilizată ca dizolvant în cricoscopie cu constanta 70,2. Constanta sa dielectrică ridicată 13,7 la 22°C, arată că oxitriclorura este un corp ionizat, ceea ce permite realizarea unor electrolize în oxitriclorură. Are structura unui tetraedru neregulat cu distanţa P—O = 1,45 Å, P—Cl = 1,99 Å şi unghiul $\widehat{Cl-P-Cl}$ de 103,6 ± 3°. Se autoionizează uşor (V. Gutmann-1952) :

$$2POCl_3 = POCl_2^+ + POCl_4^-$$

Nu s-au putut izola compuşi care să conţină ioni discreţi $POCl_4^-$ în fază solidă. Halogenurile de aluminu şi clorurile de Sb, Ti, Sn, Te, Zr, B, Mo şi Mg formează solvaţi sau compuşi de adiţie. S-a analizat conductibilitatea sistemelor $AlCl_3$-$POCl_3$ şi $SbCl_5$-$POCl_3$. Rezultatele la electroliză au fost interpretate în sensul existenţei ionilor $POCl_2^+$ şi $AlCl_4^-$, precum şi $POCl_2^+$ şi $SbCl_6^-$ (L. H. Anderson şi I. Lindquist-1955). Spectrul Raman arată că ionul $SbCl_6^-$ nu există în stare solidă. Caracterul amfoter al oxitriclorurii de fosfor s-a arătat prin reacţii de neutralizare :

$$PCl_5 + POCl_3 = PCl_4^+ + POCl_4^-$$

$$VCl_4 + 2POCl_3 = 2POCl_2^+ + VCl_6^{2-}$$

$$2PCl_4^+ + VCl_6^{2-} = (PCl_4)_2VCl_6$$

Ultimul complex se poate izola evaporînd dizolvantul. Oxitriclorura este redusă de hidrogen sub acţiunea scînteilor electrice :

$$2POCl_3 + 4H_2 = P_2O + 6HCl + H_2O$$

Apa o descompune cu formarea de acid clorhidric şi ortofosforic sau la o acţiune lentă compuşii intermediari : $P_2O_3Cl_4$, PO_2Cl, H_3PO_4 :

$$POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_4$$

Reacţionează cu acidul azotic formînd clorură de nitril :

$$3HNO_3 + POCl_3 = 3ClNO_2 + H_3PO_4$$

Tratînd oxitriclorura de fosfor cu pentafluorură de antimoniu sau fluorură de calciu (II) se obţin oxiclorofluoruri $POClF_2$ şi $POCl_2F$. O serie de oxizi metalici (MnO, CdO, CoO, CuO, HgO, Fe_2O_3, Al_2O_3) sînt transformaţi în cloruri. Formează un număr mare de compuşi de adiţie :

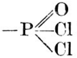
$SO_3 \cdot POCl_3$, $CaO \cdot 2POCl_3$, $AlCl_3 \cdot 2POCl_3$, $SnCl_4 \cdot POCl_3$, $BBr_3 \cdot POCl_3$, $SbCl_5 \cdot POCl_3$.

Se utilizează în chimia organică drept clorurant la prepararea clorurilor acide, ca antioxigenant faţă de aldehide şi prooxigenant faţă de esenţa de terebentină.

Existenţa oxiclorurilor $POCl$ şi PO_2Cl este indicată numai în lucrări mai vechi.

Trioxitetraclorura de difosfor. Clorura de pirofosforil $P_2O_3Cl_4$ a fost obţinută de A. Geuther şi L. Michaelis în anul 1871, trecînd dioxid de azot prin triclorură de fosfor plasată într-un amestec răcitor, distilînd şi rectificînd produsele reacţiei. Se mai obţine prin acţiunea anhidridei fosforice sau a bromurii de fosfoniu asupra oxitriclorurii de fosfor sau a pentaoxidului de fosfor asupra pentaclorurii :

$$3P_2O_5 + 4PCl_5 = 5P_2O_3Cl_4$$

Spectrul Raman sugerează că molecula $P_2O_3Cl_4$ este constituită din două grupe  legate printr-o punte de oxigen (H. Gerding, H. Gijben, B. Neuwenhuijse şi J. G. van Raaphorst — 1960). Densitatea sa este 1,648 g/cm³ la 20°C. Aceasta ca şi conductibilitatea variază cu temperatura. S-a indicat ca punct de fierbere valoarea 65°C. Este un lichid incolor, care se descompune parţial la distilare :

$$3P_2O_3Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$$

Prin hidroliză formează acid clorhidric şi fosforic :

$$P_2O_3Cl_4 + 5H_2O = 2H_3PO_4 + 4HCl$$

Formează produşi de adiţie : $CaO \cdot P_2O_3Cl_4 \cdot 2CH_3COCH_3$, $MgO \cdot P_2O_3Cl_4 \cdot 2CH_3CO_2C_2H_5$. Se cunoaşte un complex al $P_4O_4Cl_{10}$ cu $SnCl_4$:

$$(P_4O_4Cl_8^{2+})\ (SnCl_6^{2-}).$$

Oxitribromura de fosfor $POBr_3$. Această substanţă a fost descoperită de A. Baudrimont în anul 1864. Se prepară prin hidratarea menajată a pentabromurii de fosfor cu acid oxalic uscat sau cu acid acetic.

Încălzind uşor într-o retortă pentabromura de fosfor cu anhidridă fosforică şi distilînd produsul se culege oxitribromura de fosfor care trece la peste 190°C (Inorganic Syntheses—1946) :

$$3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$$

Cristalele se spală cu eter şi alcool anhidru şi se usucă pe placă poroasă. Cristalele au aspect de lamele şi fumegă la aer. Căldura de formare a solidului este $\Delta H = -110$, 1 kcal/mol. Se topesc la 56°C şi lichidul fierbe la 195,5°C. Structura sa este tetraedrică, asemănătoare oxiclorurii. Apa o descompune în acid fosforic şi bromhidric :

$$POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr$$

Se utilizează ca un pro şi antioxigen. Împiedică autooxidarea benzaldehidei. Studiul sistemului $POBr_3-GaBr_3$ indică un complex 1 :1 care se topeşte la 154°C (N. Greenwood şi I. J. Worrell—1948). Conductibilitatea electrică pledează pentru existenţa ionilor $POBr_2^+$ şi $GaCl_4^-$.

Oxihalogenuri mixte. Se cunosc şi următoarele oxihalogenuri mixte : $POFCl_2$, POF_2Cl, $POFBr_2$, POF_2Br etc. H. S. Booth şi F. B. Dutton au preparat (1940) din fluorură de calciu (II) şi oxitriclorură de fosfor derivaţii POF_2Cl şi $POFCl_2$. Din oxitribromură de fosfor şi trifluorură de antimoniu se obţin $POFBr_2$ şi POF_2Br. Se mai obţin unii compuşi micşti în reacţiile :

$$PCl_2(OC_2H_5) + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br.$$

$$2POCl_3 + 3HBr = POCl_2Br + POClBr_2 + 3HCl$$

Toate aceste combinaţii fierb între 0 şi 110°C. Cea mai volatilă este POF_2Cl cu punct de fierbere 3,1°C şi cea mai stabilă cea cu masa moleculară cea mai mare $POBr_2F$, care fierbe la 110,1°C. Tetraclorurile de zirconiu şi hafniu formează compuşi solizi cu $POCl_3$, $POFCl_2$, POF_2Cl şi POF_3 (E. M. Larson şi colab. 1952).

COMBINAŢIILE FOSFORULUI CU OXIGENUL

Oxizii fosforului. Au fost descrişi următorii oxizi ai fosforului : P_4O, P_2O, P_4O_6, $(PO_2)_n$, P_4O_{10} şi PO_3. Primii doi au fost contestaţi.

Oxidul de tetrafosfor P_4O a fost semnalat de J. Pelouse (1832). S-au indicat ca metode de obţinere, acţiunea aerului asupra unei soluţii de fosfor în triclorură de fosfor, oxidarea fosforului în eter, acţiunea fosforului asupra apei la lumina solară etc. Produsul pulverulent de la galben la galben oranj se transformă în fosfor roşu şi anhidridă fosforică.

Oxidul de difosfor P_2O a fost preparat de A. Besson (1897—1901) prin acţiunea acidului fosforos asupra tricloruriide fosfor. S-ar obţine în reacţia lentă dintre anhidridă fosforoasă şi apă. Pe cale spectrală s-a pus în evidenţă oxidul de fosfor PO, între produşii de combustie ai fosforului.

Trioxidul de difosfor P_4O_6. Mulți cercetători (H. D a v y P. L. D u l o n g—1816, J. J. B e r z e l i u s—1830) au indicat că la acțiunea, lentă a aerului uscat asupra fosforului se formează anhidridă fosforoasă, deși se formează de fapt mai multă anhidridă fosforică (R e i n i z e r—1881). Trioxidul de difosfor sau anhidrida fosforoasă a fost preparată aproape

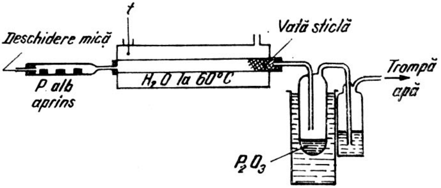


Fig. 212

pură de T. E. T h o r p e și A. E. T u t t o n (1890—1891) și apoi de C h r. C r u i c k s h a n k M i l l e r (1928).

P r e p a r a r e. Prin acțiunea unui curent de aer asupra fosforului uscat se formează anhidridă fosforoasă (fig. 212). Un dop de vată oprește fosforul și anhidrida fosforică antrenate. Anhidrida fosforoasă se reține într-un tub în formă de U răcit (T. E. T h o r p e și A. E. T u t t o n). Se separă de cantități mici de fosfor prin cristalizare din disulfură de carbon la —18°C în atmosferă de dioxid de carbon (C h r. C r u i c k s h a n k M i l l e r). În cantitate mică se mai formează în reacția dintre triclorura de fosfor și formiatul de sodiu :

$$2PCl_3 + 6NaCOO = P_2O_3 + 6NaCl + 3CO + 3CO_2$$

F. W o l f și H. S c h m a g e r a preparat-o prin reacția fosforului alb într-un tub de cuarț, cu un amestec de oxigen și azot (75%) la circa 50°C, sub o presiune de 90 mm Hg și o viteză de 30 l/h. Randamentul era de 56%.

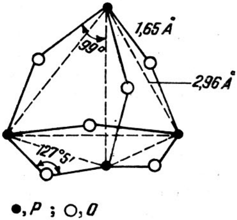


Fig. 213

P r o p r i e t ă ț i f i z i c e ș i c h i m i c e. Anhidrida fosforoasă este un corp solid, transparent și cristalin. Prin sublinare în vid se obțin cristale monoclinice. Densitatea sa la 20°C este 1,943. Se topește la 23°C formînd un lichid ce fierbe la 175,4°C. Căldura de vaporizare moleculară este 9,4 kcal. Din densitatea de vapori, date crioscopice în benzen și naftalină rezultă formula P_4O_6. Spectrele Raman și difracția de electroni (G. C. H a m p s o n și A. J. S t o-

i s i c k—1948) indică o simetrie tetraedrică a atomilor de fosfor legați printr-o punte de oxigen (fig. 213).

Anhidrida fosforoasă se descompune la 200°C în fosfor și dioxid de fosfor :

$$P_4O_6 = 3PO_2 + P$$

Reacția are loc și sub acțiunea luminii. Reacționează încet la temperatura camerei cu oxigenul sau se aprinde la 70°C în aer formînd pentaoxid de difosfor :

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Dacă se micșorează presiunea se observă fenomenul de luminiscență. Anhidrida fosforoasă este un agent reducător. Reacționează cu multe substanțe oxidante. Clorul și bromul reacționează violent cu anhidrida fosforoasă cu formare de derivați oxihalogenați. Anhidrida pură și uscată nu se aprinde în oxigen uscat sau umed decît la 200°C, cea impură se aprinde spontan și produce fenomene de luminiscență datorită fosforului pe care îl conține. Reacția cu apă este complicată ; se formează acizii fosforos, fosforic, hipofosforic, hidrogen fosforat, fosfor.

Cu apă rece se formează la agitare acid fosforos. La cald ea devine explozivă, acidul fosforos se descompune formînd hidrogen fosforat :

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Cu acidul clorhidric la —30°C formează acid fosforos și triclorură de fosfor :

$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$$

Anhidrida fosforoasă este toxică, aproape la fel ca fosforul alb.

Dioxidul de fosfor $(PO_2)_n$ sau P_8O_{16}. A fost obținut de T. E. T h o r p e și A. E. T u t t o n (1890—1891) prin descompunerea anhidridei fosforoase sau prin sublimarea produsului de combustie lentă a fosforului la 50°C (1886). C h r. C r u i c k s h a n k M i l l e r (1929) l-a obținut în stare pură oxidînd anhidrida fosforoasă la 25°C sub presiune redusă (600 mm Hg). Peste 200°C, anhidrida fosforoasă se dismută astfel :

$$8P_4O_6 = 3P_8O_{16} + 8P$$

Este un corp solid, incolor, cristalizabil în sistemul tetragonal. Are densitatea 2,537 la 22,6°C. Sublimă la 180°C. Formula îl indică drept anhidrida acidului $H_4P_2O_6$, însă cu apa dă naștere unui amestec de acid fosforos și metafosforic :

$$P_4O_8 + 4H_2O = 2H_3PO_3 + 2HPO_3$$

Densitatea de vapori la 500°C conduce la formula tetrameră P_4O_8, ceea ce explică numele de tetraoxid care i se mai dă. La temperatură mai înaltă ar fi mai polimerizat.

Anhidrida fosforică P_4O_{10}. Anhidrida fosforică sau pentaoxidul de difosfor se cunoaşte de cînd este cunoscut fosforul. Compoziţia sa a fost stabilită de A. L. Lavoisier prin combustie în oxigen.

Preparare. Arzînd fosforul uscat în aer uscat se obţine anhidridă fosforică. El este impur conţinînd oxizi inferiori, acid metafosforic şi fosfor. Încălzind fosforul în curent de oxigen, toate impurităţile se transformă în anhidridă fosforică. Se obţine în toate reacţiile de ardere a compuşilor combustibili ai fosforului :

$$4P_{(s)} + 5O_{2(g)} = P_4O_{10(s)} \qquad \Delta H = -2.370 \text{ kcal}$$

În industrie se arde fosforul în cilindri de oţel în curent de aer (aparat continuu A. Grabowski) sau se tratează fosfatul de calciu cu silice şi cărbune în cuptorul electric :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 1/2P_4 + 5CO$$

$$5CO + 1/2P_4 + 5O_2 = 5CO_2 + P_2O_5$$

Condensarea în ultimul caz e dificilă din cauza diluţiei fumului de pentaoxid de difosfor cu un mare exces de azot şi dioxid de carbon. S-a recurs la dispozitive de înaltă tensiune de tip G. Cottrell.

Proprietăţi fizice. Anhidrida fosforică este o pulbere albă. Densitatea vaporilor (10,4) corespunde formulei P_4O_{10} pînă la cel puţin 1400°C. Din spectrele de difracţie electronică rezultă pentru cristalele hexagonale de pentaoxid de difosfor o structură tetraedrică, asemănătoare anhidridei fosforoase, cu deosebire că fiecare atom de fosfor mai este legat de un atom de oxigen (G. C. Hampson şi A. J. Stosick—1949) (fig. 214).

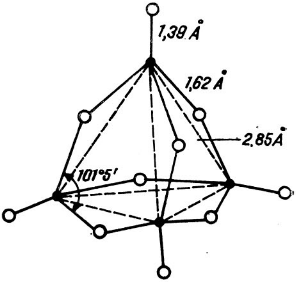


Fig. 214

Distanţele P—O din ciclurile respective sînt de 1,62 Å corespunzătoare unei legături simple, pe cînd distanţele P—O între atomii de fosfor şi oxigenii din afara ciclurilor sînt de 1,39 Å, ceea ce implică legături $p\pi - d\pi$ duble.

P. G. Hautefeuille şi M. Perrey (1884) au arătat că prin combustia fosforului se poate obţine pentaoxid de difosfor cristalin. amorf şi sticlos. Cele trei forme se dizolvă în apă din ce în ce mai greu. G. F. Campbell (1935) din măsurători de solubilitate admite că numai forma sticloasă este omogenă. W. L. Hill, G. T. Faust şi

S. B. Hendricks (1943) studiind presiunea de vapori au pus în evidență trei puncte triple. În consecință se admite existența a trei forme cristaline : hexagonale, ortorombică și patratică și cel puțin două forme lichide.

Anhidrida fosforică în stare de vapori se depune sub formă de cristale mici, ascuțite, pe un perete rece și de cristale mari pe un perete cald. Ambele sînt ortorombice, de densitate 2,30, volatile fuzibile, higroscopice și reactive.

Prin sublimare se obține o formă hexagonală metastabilă. Forma hexagonală încălzită rapid la 423°C se topește în cîteva secunde și se resolidifică, solidul constînd dintr-o sticlă și cristale ortorombice. Aceleași cristale ortorombice se formează încălzind forma hexagonală o oră la 380°C. Cristalele ortorombice sînt și ele metastabile. Se topesc la 580°C și trec într-un lichid vîscos.

Cristalele ortorombice obținute în ambele cazuri au și ele structură tetraedrică ca și cele hexagonale, însă unitățile P_4O_{10} sînt legate covalent una de alta astfel încît este vorba de o moleculă gigantă, cu grupa care se repetă PO_4. Grupîndu-se cîte zece astfel de unități prin punere în comun a 3/4 din atomii de oxigen se formează un cristal macromolecular, tridimensional, ortorombic ce se topește la 569°C. Grupîndu-se prin inele de șase în plan, aceste grupe PO_4 formează un cristal macromolecular bidimensional tot de simetrie ortorombică.

Variația viscozitățătii lichidului molecular obținut prin dizolvarea formei hexagonale arată că reorganizarea într-o formă polimeră are loc în timp.

În fază de vapori pot exista stări mai polimerizate decît cea normală. Pentaoxidul de difosfor sublimă la încălzire fără să se topească (presiunea de vapori atinge o atmosferă la 359°C). Vaporii sînt compuși din molecule P_4O_{10}. Solubilitatea în apă atinge la 34°C, 520 g P_2O_5 la 100 g apă.

Proprietăți chimice. Anhidrida fosforică este atacată la roșu de fluor cu formare de fluorură și oxitrifluorură de fosfor. Este redusă de carbon, bor și metalele ușor oxidabile cu formare de fosfuri. Carbonul la 900°C pune în libertate fosforul :

$$P_2O_5 + 5C = 1/2P_4 + 5CO$$

Cu calciul reacția devine explozivă. Hidrogenul o reduce în prezența nichelului. Reacționează în mod complex cu acidul fluorhidric (A. Langseth și J. R. Nielsen—1934). Cu acidul clorhidric are loc reacția autocatalitică (J. M. A. Hoeflake—1930) :

$$3HCl + P_4O_{10} = POCl_3 + 3HPO_3$$

Anhidrida fosforică se caracterizează prin marea sa afinitate față de apă. Introducînd anhidrida cristalizată în cantități din ce în ce mai mari de apă se obține acid metafosforic care se transformă în acid ortofosforic :

$$nH_2O + P_2O_5 = 2HPO_3(sol) + (n-1)H_2O \qquad \Delta H = -35{,}6 \text{ kcal}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Poate interveni și acidul pirofosforic $H_4P_2O_7$. Toate modificațiile formează aceeași compuși însă cu o violență mai mică sau mai mare. Formele polimere reacționează mai greu. Anhidrida fosforică formează cu dioxidul de azot la 250°C un solid alb mai puțin delicvescent :

$$P_2O_5 + 2NO_2 = P_2O_5 \cdot 2NO + O_2$$

Cu anhidrida sulfurică formează compusul de adiție cristalin $P_2O_5 .3SO_3$. Cu tetraclorura de carbon la 200°C formează oxitriclorura de fosfor :

$$P_2O_5 + 3CCl_4 = 2POCl_3 + 3COCl_2$$

Cu hidroxidul de sodiu anhidru reacționează violent la 100°C. Se utilizează pentru acțiunea sa catalitică. Este un deshidratant puternic al gazelor. Datorită acțiunii sale deshidratante servește la prepararea anhidridelor SO_3, N_2O_5 sau Cl_2O_7, prin deshidratarea acizilor respectivi. Servește la prepararea dioxidului de tricarbon din acid malonic.

Trioxidul de fosfor. Prin descărcări electrice într-un amestec de anhidridă fosforică și oxigen sub presiune de 1 mm Hg, P. W. Schenk și H. Rehaag (1937) au obținut un produs violet, care conține 5—6% din peroxidul PO_3. Dacă se extrage în cloroform, randamentul în trioxid de fosfor crește la 11%.

Soluția apoasă prezintă reacția peroxizilor. Acționează asupra iodurilor metalelor alcaline punînd iodul în libertate, transformă manganații în permanganați oxidează anilina la nitrobenzen. La temperatură obișnuită și la aer uscat nu poate fi păstrată mai mult de o zi.

Proprietățile acestei soluții sînt cele ale acidului peroxodifosforic, ceea ce pledează pentru o formulă dublă a oxidului.

Oxiacizii fosforului. În cazul fosforului se remarcă existența ortoacizilor, formă aproape necunoscută în cazul azotului ai cărui acizi oxigenați au forma meta. În afară de aceasta, acizii și oxizii fosforului se caracterizează prin tendința de polimerizare. Structura acizilor fosforului este dominată de tendința fosforului de a avea numărul de coordinație patru. Se poate considera că ionizarea acestor acizi depinde de această condiție. Se poate prevedea acest lucru din raportul razelor. Stabilitatea acizilor fosforului este în contrast cu a azotului.

Acizii ortofosforos, hipofosforos, metafosforos, pirofosforos, hipofosforic, ortofosforic, pirofosforic au fost obținuți în stare cristalină. Acidul metafosforic s-a obținut ca o sticlă.

Anhidridei fosforice îi corespund acizii orto și pirofosforoși și un număr de hidrați $mP_2O_3 .nH_2O$ mai mult sau mai puțin definiți, în rîndul cărora figurează natural acizii piro și metafosforoși. Anhidridei fosforice îi corespund acizii orto, piro și metafosforici. La aceștia trebuie să se adauge acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$ care corepunde unui grad de oxidare intermediar între acidul fosforos și fosforic. Se poate considera că se formează prin reacția :

$$H_3PO_4 + H_3PO_3 = H_4P_2O_6 + H_2O$$

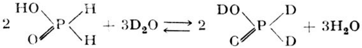
la fel cum acidul pirofosforic derivă din unirea a două molecule de acid ortofosforic :

$$H_3PO_4 + H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Acidul pirofosforic este un izopoliacid. Totuşi acidul hipofosforic nu se poate prepara prin metoda aceasta sau din tetraoxid, care are acelaşi grad de oxidare, prin reacţie cu apa. Prin urmare, tetraoxidul nu este o anhidridă **simplă.**

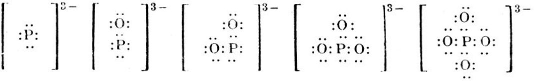
La această listă trebuie adăugaţi încă doi acizi peroxofosforici : H_3PO_5 şi $H_4P_2O_8$. În afară de acidul hipofosforic se cunoaşte şi un acid hipofosforos H_3PO_2, precum şi acizi polifosforici. În tabelul 100 sînt daţi oxizii şi oxiacizii fosforului. Ceilalţi se cunosc numai ca săruri.

Datorită creşterii caracterului metalic, în grupă, stabilitatea şi tăria acizilor scade. Constituţia acizilor fosforului este pusă în evidenţă de modul în care ei se ionizează. Pentru unii (acidul fosforos şi acidul hipofosforos) numărul funcţiunilor acide este mai mic decît numărul atomilor de hidrogen. Atomii de hidrogen care nu se ionizează se leagă direct de fosfor, nu prin intermediul oxigenului. Deşi hidrogenul astfel legat de fosfor nu formează un acid în sensul obişnuit, totuşi are probabil o tendinţă de a se ioniza deoarece atomii de hidrogen suferă, în acidul hipofosforos un schimb cu deuteriul în apă grea :



Coordinaţia patru se respectă la toţi acizii fosforului. Ionizarea acestor acizi depinde direct de condiţia de coordinaţie. Doar în esteri de tipul $P(OR)_3$ fosforul este tricoordinat, dar pe lîngă aceştia există fosfonaţi tetracoordinaţi $R-PO_3R_2$.

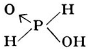
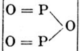
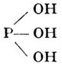
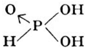
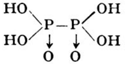
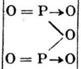
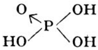
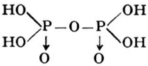
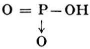
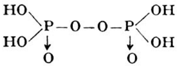
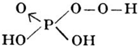
Acizii fosforului pot fi clasificaţi în trei clase. Clasa ortoacizilor de formulă generală H_3PO_n (n = 2, 3, 4 şi 5), clasa metaacizilor HPO_{n-1} (n = 3 şi 4) şi clasa diacizilor $H_4P_2O_n$ (n = 5, 6, 7 şi 8). Din clasa ortoacizilor fac parte acizii : hipofosforos, fosforos, fosforic şi peroxomonofosforic. Spre a explica formarea lor se porneşte de la ionul P^{3-} din fosfuri. Acesta posedă patru dublete neparticipante, la care se pot adiţiona atomi de oxigen. În felul acesta se formează ionii :



Fosfură Necunoscut Hipofosfit Fosfit Fosfat

În soluţie apoasă este stabil numai ionul fosfat, restul reacţionează cu ionii apei spre a-şi ocupa perechile de electroni liberi. De exemplu Ca_3P_2, reacţionează cu apa spre a forma PH_3. Aceasta în mediu acid formează

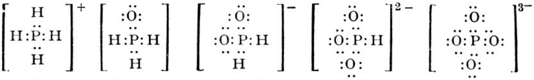
Tabelul 100. **Oxizii și oxiacizii fosforului**

Electrovalența teoretică a atomului central	Oxizi	Oxiacizi				
		Denumirea	Formula	Natura		Formula dezvoltată și coordinația atomului central
				acidului	anionului	
+1	—	Hipofosforos	H_3PO_2		$(H_2PO_2)^-$	
+3	P_2O_3 	Fosforos	H_3PO_3	$1/2\,(P_2O_3 + 3H_2O)$	$(HPO_3)^{2-}$	 sau 
		Pirofosfors	$H_4P_2O_5$	$P_2O_3 + H_2O$		
+4	P_2O_4	Hipofosforic	$H_4P_2O_6$	$\left.\begin{matrix}H_3PO_4\\H_3PO_3\end{matrix}\right\} \xrightarrow{-H_2O}$	$(P_2O_6)^{4-}$	
+5	P_2O_5 	Fosforic	H_3PO_4	$1/2\,(P_2O_5 + 3H_2O)$	PO_4^{3-}	
		Pirofosforic	$H_4P_2O_7$	$P_2O_5 + 2H_2O$	$(P_2O_7)^{4-}$	
		Metafosforic	$(HPO_3)_n$	$1/2\,(P_2O_5 + H_2O)$	PO_3^-	
+6		Peroxodifosforic	$H_4P_2O_8$	$\left.\begin{matrix}H_3PO_4\\H_3PO_5\end{matrix}\right\} \xrightarrow{-H_2O}$	$(P_2O_8)^{4-}$	
+7		Peroxomonofosforic	H_3PO_5	$P_2O_5 + H_2O_2$		

ionul fosfoniu $[PH_4]^+$, ocupîndu-se toate perechile de electroni. Ionul fosfit PO_3^{3-} ar reacţiona cu apa conform reacţiei :

$$PO_3^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_3^{2-} + HO^-$$

Echilibrul acesta ete complet deplasat spre dreapta, motiv pentru care atomul de hidrogen al ionului HPO_3^{2-} nu poate fi înlocuit cu metale. Deci acidul fosforos este un acid dibazic. În soluţie, acizii de mai sus au configuraţia :



Fosfoniu Necunoscut Hipofosfit Fosfit Fosfat

Se observă că acidul hipofosforos este un acid monobazic, cel fosforos dibazic şi cel fosforic tribazic. Această structură a acizilor s-a dovedit cu ajutorul spectrului Raman, care pune în evidenţă linia caracteristică a legăturii P—H. Aceleaşi concluzii se trag din constantele de disociere.

Un atom de oxigen suplimentar nu se mai poate lega decît de unul din cei patru atomi de oxigen spre a da acidul peroxomonofosforic H_3PO_5, în care fosforul este ca şi în acidul ortofosforic pentavalent, atît structural cît şi electrochimic. Hidrogenul legat direct de fosfor în aceşti acizi determină proprietăţile lor reducătoare.

Stereochimia oxiacizilor fosforului pentavalent se înţelege uşor, dacă se admite că se leagă între ele tetraedre PO_4. Se cunosc oxisăruri în care există grupe PO_4^{3-} discrete, lanţuri şi straturi. De asemenea există oxisăruri în care tetraedrele PO_4 formează cicluri. Şi în acest caz se ridică probleme de nomenclatură. După o nomenclatură sistematică acidul hipofosforos H_3PO_2 s-ar citi acid dioxofosforic (I), acidul ortofosforos H_3PO_3 ca acid trioxofosforic (III), acidul metafosforos HPO_2 ca acid dioxofosforic (III) etc

ORTOACIZII FOSFORULUI

Acidul hipofosforos. A fost descoperit de P. L. Dulong în anul 1816 sub forma unui lichid vîscos şi necristalizabil. A fost studiat de V. Rose (1927—1928). J. Thomsen l-a obţinut cristalin în anul 1884.

Preparare. Se încălzeşte fosforul cu hidroxidul de bariu (II) sau sulfură de bariu pînă cînd nu se mai dezvoltă gaze şi se consumă tot fosforul. Reacţia aceasta este departe de a fi cantitativă. Hipofosfitul de bariu $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ se filtrează, iar excesul de hidroxid de bariu (II) se distruge cu dioxid de carbon. Sarea de bariu se cristalizează şi se tratează cu acid sulfuric diluat :

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

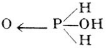
$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

Se poate prepara analog, hipofosfitul de calciu, care se poate trata cu acid oxalic, sau cel de sodiu, care se poate trata cu acid sulfuric pentru a pune acidul în libertate. Acidul se poate extrage cu alcool sau se poate separa evaporînd dizolvantul în curent de hidrogen sau în vid. Acidul hipofosforos se mai poate prepara trecînd un curent de hidrogen fosforat prin apă ce conţine iod în suspensie şi eliminînd în vid apa şi acidul iodhidric format (R. Paris şi P. Tardy — 1946). Hipofosfiţii se obţin totdeauna încălzind fosforul cu soluţii alcaline:

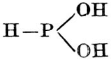
$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$$

Proprietăţi fizice. Este un corp solid, incolor, cristalizabil în foiţe mari, care se topesc la 26,5°C. Are densitatea 1,493. Se dizolvă în apă.

Pentru a ţine seama de faptul că este un acid monobazic s-a presupus formula:

 (I)

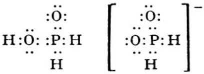
S-a obiectat împotriva acestei formule pentru motivul că acordă fosforului valenţa cinci, ceea ce nu este în acord cu caracterul reducător al acidului şi cu valorile susceptibilităţii magnetice (P. Pascal —1922).

Spectrul Raman şi cel de raze X al sărurilor indică formula: 

(II) corespunzătoare unui acid dibazic. R. Daudel şi M. Haissinski (1945) au arătat teoretic faptul că procesul de oxidare poate fi înţeles nu numai ca o pierdere ci şi ca o rearanjare a norului de electroni în jurul unui atom. Deci o argumentare pentru prima formulă. Puterea reducătoare se datoreşte atomilor de hidrogen care sînt legaţi direct de fosfor şi pot fi înlocuiţi cu hidroxili spre a da naştere acidului fosforic. Cei doi atomi de hidrogen legaţi direct de fosfor pot fi înlocuiţi cu radicali organici în reacţia cu alcoolii. Acidul hipofosforos este un acid monobazic de tărie medie care se ionizează astfel:

$$H_3PO_2 = H^+ + H_2PO_2^- \qquad K_{25°C} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Faptul că doi atomi de hidrogen sînt neionizabili se poate explica pe baza configuraţiei electronice care pentru acid şi ion se poate scrie:



Aceste structuri sînt în acord cu rezultatele razelor X, reacţii de schimb (A.I. Brodskii şi colab. 1950—1953) şi cu studiile din spectrul Raman.

Proprietăți chimice. Acidul hipofosforos este un ortoacid monobazic după cum rezultă din analiza sărurilor, din măsurătorile termochimice și de neutralizare. Acidul hipofosforos se descompune termic în acid fosforic și hidrogen fosforat în două etape :

$$6H_3PO_2 \xrightarrow{140°C} 4H_3PO_3 + 2PH_3 \xrightarrow{170°C} 3H_3PO_4 + 3PH_3$$

Acidul hipofosforos este redus de hidrogenul născînd la hidrogen fosforat. Acidul hipofosforos este un reducător energic. Aceasta rezultă din potențialele standard pentru reacțiile următoare :

$$H_3PO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_3 + 2H^+ + 2e \qquad E° = 0{,}50\ V$$

$$H_2PO_2^- + 3OH^- \rightleftarrows HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \qquad E° = 1{,}57\ V$$

Iodul în mediu acid îl oxidează la acid fosforos și în mediu alcalin la acid fosforic (R. O. Griffith, A. Mac Keown și R. P. Taylor — 1940) :

$$H_3PO_2 + I_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HI$$

Cloratul și iodatul de potasiu, clorul, bromul, acidul azotic, permanganatul de potasiu îl oxidează la acid fosforic :

$$3H_3PO_2 + 4HNO_3 = 3H_3PO_4 + 4NO + 2H_2O$$

Acidul hipofosforos reduce acidul sulfuric la anhidrida sulfuroasă și sulf, anhidrida arsenoasă, la arsen amorf. Reduce sărurile de argint, aur, platină, paladiu la metale, clorura de mercur (II) la clorură de mercur (I), sărurile de arsen la arsen metalic :

$$3H_3PO_2 + 2AuCl_3 + 3H_2O = 2Au + 6HCl + 3H_3PO_3$$

$$H_3PO_2 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + 2HNO_3 + H_3PO_3$$

$$H_3PO_2 + 2HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2HCl + H_3PO_3$$

$$2AsCl_3 + 3KH_2PO_2 + 3H_2O = 2As + 3H_3PO_3 + 3KCl + 3HCl$$

Acidul hipofosforos și sărurile sale pun în libertate din sărurile lor nu numai metale nobile (Au, Ag, Pd, Pt) ci și Cu, Hg și Bi :

$$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + 2H_2SO_4 + H_3PO_4$$

Acidul hipofosforos și hipofosfiții sînt agenți oxidanți foarte slabi, după cum rezultă din potențialele standard indicate pentru reacțiile :

$$3H_2O + 1/4P_4 = H_3PO_2 + H_3O^+ + e \qquad E° = 0{,}51\ eV$$

$$2OH^- + 1/4P_4 = H_2PO_2^- + e \qquad E° = 2{,}05\ eV$$

Acidul este redus la fosfină de zincul metalic.

Hipofosfiții sînt săruri ale acidului hipofosforos cu o formulă de tipul $M'H_2PO_2$. Se formează prin hidroliza fosforului alb în soluții alcaline.

Toți hipofosfiții sînt ușor solubili în apă. Cei ai metalelor alcaline sînt ceva mai puțin solubili. Se dizolvă în alcool. Hipofosfiții metalelor alcaline cristalizează cu puțină sau fără apă de hidratare, pe cînd cei ai metalelelor divalente sînt, deobicei, hexahidratați.

Hipofosfiții sînt mai puțin toxici decît fosforul sau fosfina. Hipofosfiții de calciu, fier (III) și sodiu se folosesc în medicină ca tonice.

Recunoaștere și determinare. Hipofosfiții pot fi determinați prin oxidare la fosfați cu apă oxigenată și precipitare ulterioară. Acidul ca și sărurile pot fi titrate volumetric cu iod, permanganat, sulfat de ceriu (IV), acid iodic, amestec de bromură-bromat (I. M. Kolthoff — 1927).

Acidul fosforos. A fost descoperit de H. Davy în anul 1812. L. J. Thénard, P. L. Dulong și J. J. Berzelius l-au analizat. A fost studiat de H. Rose (1926—1927).

Preparare. Se obține tratînd picătură cu picătură apă răcită cu triclorura de fosfor (H. Davy):

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Se distilă apoi sub presiune redusă pentru a elimina acidul clorhidric și o parte din apă. Acidul ortofosforos cristalizează. Se mai obține prin hidroliza triclorurii de fosfor cu acid oxalic care furnizează apă:

$$PCl_3 + 3H_2C_2O_4 = H_3PO_3 + 3CO + 3CO_2 + 3HCl$$

Cînd încetează formarea spumei se răcește soluția. Se mai poate obține cu un curent de clor care reacționează cu fosfor sub apă sau prin hidroliza tribromurii, triiodurii sau anhidridei fosforoase:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Mai pur se obține din reacția hidrogenului sulfurat cu fosfit de plumb:

$$PbHPO_3 + H_2S = H_3PO_3 + PbS$$

Proprietăți fizice și chimice. Acidul fosforos se topește la 71°C devenind un lichid incolor și siropos. Lichidul supratopit are densitatea 1,651 la 21,2°C. Se dizolvă ușor în apă. Acidul fosforos solid se descompune termic la 200°C conform reacțiilor:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

$$4H_3PO_3 = 3HPO_3 + PH_3 + 3H_2O$$

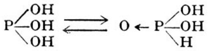
Se comportă ca acid dibazic, cum rezultă din variația proprietăților fizice ale soluțiilor în cursul neutralizării (E. Cornec — 1913). Prezintă deci două feluri de săruri de tipul $M'H_2PO_3$ și M'_2HPO_3. Prima funcție acidă indică un acid puternic, a doua unul mai slab, după cum rezultă din virajul unor indicatori și determinarea constantelor de aciditate.

J. Thomsen a arătat că la adaosul unei a treia molecule de bază nu mai are loc nici un efect termic :

$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_3^- \qquad K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_3^{2-} \qquad K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$$

Din analiza sărurilor s-a stabilit compoziția acidului. S-au propus două formule :



Acid fosforos   Acid fosfonic

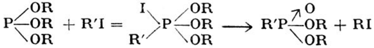
Formula a doua este în general admisă deoarece explică dibazicitatea acidului fosforos. Ea este în acord cu spectrul Raman care conține frecvențe caracteristice legăturii P—H și cu datele spectografiei cu raze X. Puterea reducătoare se poate explica presupunînd că atomul de oxigen este legat de fosfor printr-o valență semipolară. Puterea reducătoare a acizilor hipofosforos și fosforos, comparabilă cu aceea a hidrogenului fosforat PH_3 și a ionului fosfoniu PH_4^+ indică de asemenea prezența legăturilor P—H. În același sens pledează comportarea celor doi acizi la descompunerea termică :

$$2H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$$

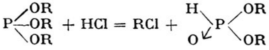
$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Din măsurători magnetice, P. Pascal a atribuit fosfitului de sodiu structura esterilor simetrici, iar D. Voigt (1949) din puterea rotatorie magnetică formula fosfonică.

Din reacția de transformare a esterilor fosforoși $P(OR)_3$ în fosfinați $HPO(OR)_2$ se trage concluzia că structura tricoordinată a acidului fosforos este instabilă. O grupă OR hidrolizează mult mai ușor decît celelalte două :



Sub acțiunea acidului clorhidric, ortoesterii se transformă într-un diester :



Pentru a explica aceste contradicții s-a admis existența unui echilibru tautomer între cele două forme. S-ar părea că acidul proaspăt preparat este capabil să formeze săruri trimetalice. Încercînd să prepare acidul simetric, D. Voigt (1953) a demonstrat crioscopic și magneto-optic faptul că în soluțiile concentrate există un dimer $P_2O_6H_6$. Aceasta ar explica anomaliile observate la oxidare cu iod sau clorură de mercur (II).

Hidrogenul născînd reduce acidul fosforos la hidrogen fosforat. El se comportă deci ca reducător mai slab decît acidul hipofosforos :

$$H_3PO_3 + 6H = PH_3 + 3H_2O$$

În general, acidul fosforos şi fosfiţii sînt agenţi reducători puternici, după cum rezultă din potenţialele de electrod standard ale reacţiilor :

$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \qquad E^\circ = 0,276\ V$$

$$HPO_3^{2-} + 3OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \qquad E^\circ = 1,12\ V$$

Soluţiile sale sînt autooxidabile şi catalizabile de metale coloidale, ioni de fier (II), acid iodhidric, lumină. Bromul transformă acidul fosforos în acid metafosforic :

$$Br_2 + H_3PO_3 = HPO_3 + 2HBr$$

Iodul reacţionează într-un mod complicat, reacţia variind cu aciditatea mediului. Acidul sulfuros este redus la cald cu depunere de sulf şi acidul sulfuric este redus la dioxidul de sulf :

$$2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + S + H_2O$$

Acidul sulfuric, azotic, cromic, cromaţii metalelor alcaline, permanganatul de potasiu oxidează acidul fosforos. Reacţionează încet cu clorura de mercur (II) şi foarte încet cu peroxodisulfaţii în absenţa ionilor Ag^+ sau a iodului drept catalizator. Sărurile de argint şi de mercur la cald sînt reduse la argint şi mercur metalic :

$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + H_3PO_4 + 2HNO_3$$

$$Hg(NO_3)_2 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2HNO_3 + Hg$$

Clorura de mercur (II) este redusă întîi la clorură de mercur (I) şi apoi la mercur metalic.

Fosfiţii metalelor alcaline şi cel de calciu se dizolvă uşor în apă, pe cînd ceilalţi sînt foarte greu solubili. Spre deosebire de hipofosfiţi, fosfiţii nu se oxidează în aer. Un fosfit solubil tratat cu azotat de argint precipită Ag_2HPO_3 alb, care cu timpul se înnegreşte datorită reacţiei :

$$Ag_2HPO_3 = 2Ag + HPO_3$$

Se cunosc o serie de compuşi organici de formulă $R-P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ numiţi acizi fosfonici.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e . Acidul fosforos poate fi titrat cu iod, brom, permanganat de potasiu, acid iodic. În amestec cu alţi acizi se determină puterea reducătoare şi fosforul total sau trasînd prin metode fizico-chimice curbele de neutralizare (R. P a r i s şi P. T a r d y 1947).

Întrebuințări. Acțiunea reducătoare a acidului fosforos a fost utilizată la dozarea selenului și telurului.

Acidul ortofosforic. Acidul fosforic a fost descris de K. W. Schele în anul 1777 și A. L. Lavoisier în anul 1780 care l-au obținut oxidînd fosforul cu acid azotic. Compoziția sa a fost determinată de J. J. Berzelius (1811) și L. J. Thénard (1813).

Preparare. Se tratează, într-o retortă, o parte fofosfor alb cu 7 părți acid azotic de densitate 1,2 (acidul mai concentrat provoacă explozie). Gîtul retortei intră într-un balon răcit cu apă. Se încălzește lichidul pînă dispare fosforul și oxizii de azot :

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Se filtrează soluția și se concentrează. Ultima concentrare se face în capsulă de aur sau platină, întrucît acidul fosforic concentrat atacă porțelanul. Nu se încălzește peste 150°C spre a nu se forma acid pirofosforic și metafosforic. Cristalizarea se face prin însămînțare cu un germen. Fosforul alb se înlocuiește cu cel roșu, cînd reacția devine mai regulată. Oxidarea este favorizată de prezența unor cantități mici de brom și mai ales iod. Se poate prepara acid fosforic tratînd fosfatul disodic cu acid clorhidric :

$$Na_2HPO_4 + 2HCl = 2NaCl + H_3PO_4$$

Clorura de sodiu insolubilă în acid fosforic se depune. Se mai poate trata fosfatul primar de amoniu cu acid clorhidric sau difosfatul tricalcic cu acid fluorhidric :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HF = 3CaF_2 + 2H_3PO_4$$

În industrie se tratează fosfații naturali, oasele calcinate, cenușa Thomas de la fabricarea fierului, fontei și oțelului, cel mai des cu cantitatea strict necesară de acid sulfuric concentrat pentru a precipita calciul (procedeul umed) :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Cu ajutorul unor filtre-presă se separă sulfatul de calciu. Se concentrează apoi în căldări de plumb la 50°Bé. Acidul fosforic industrial conține acid sulfuric și impurități din fosfații naturali. Acest acid fosforic impur se utilizează la prepararea fosfatului secundar de amoniu care servește ca îngrășămînt, întrucît purificarea este anevoioasă.

După procedeul uscat, fosfații naturali sînt încălziți în cuptor înalt sau în cuptor electric cu cocs și nisip. Amestecul gazos care iese din cuptor și constă din vapori de fosfor și oxid de carbon este ars la pentaoxid de difosfor cu ajutorul unui curent de aer în exces. Gazele care conțin pentaoxid de difosfor sînt tratate cu apă sau cu o soluție de acid fosforic 50%. Se obțin astfel soluții de acid fosforic de concentrație 85—90%.

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

Cînd nu se dozează bine cantitatea de apă se obține un amestec de acid ortofosforic, trifosforic $H_5P_3O_{10}$, pirofosforic $H_4P_2O_7$ și metafosforic $(HPO_3)_n$ (P. N. Bell — 1947, T. Fuwa — 1953).

Fosforul este oxidat la acid fosforic de vaporii de apă la 1000°C (G. F. Liljenroth) sau la 600°C sub presiune și în prezența unui catalizator (W. Ipatieff) conform reacției:

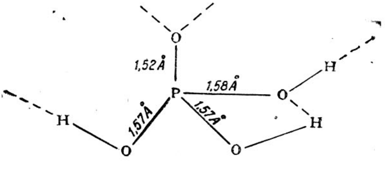
$$1/4\ P_4 + 3H_2O = HPO_3 + 5/2\ H_2$$

De la acidul metafosforic la acidul ortofosforic se trece ușor. Se poate trata fosforul lichid la 300°C într-o autoclavă de argint cu apă în prezența catalizatorilor (L. Hackspill și D. Claude — 1932). Se poate forma acid fosforic prin acțiunea clorului, bromului, iodului, hipocloriților, acidului azotic, permanganaților și a altor oxidanți asupra acizilor hipofosforos, fosforos și hipofosforic. Se obține prin hidratarea acidului metafosforic și pirofosforic. De asemenea se obține acid fosforic prin acțiunea apei asupra pentafluorurii, pentaclorurii și pentabromurii de fosfor sau asupra oxitriclorurii, oxitrifluorurii și oxitribromurii de fosfor:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$
$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

Proprietăți fizice. Acidul fosforic siropos care corespunde act formuleixe H_3PO_4 cristalizează în prisme ortorombice prin răcire sau însămînțare cu un cristal format. Din soluție mai puțin concentrată se formează cristale clinorombice de compoziție: $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, așa cum rezultă din măsurători de forțe electromotoare (H. Giran — 1908).

Acidul pur ca și hidrații constau din grupe tetraedrice PO_4 legate prin legături de hidrogen:



Aceste legături persistă în soluții concentrate și determină natura sa siropoasă. Pentru soluții mai puțin concentrate de circa 50%, anionii fosfat sînt legați prin legături de hidrogen cu molecule de apă, mai degrabă decît cu alți anioni de fosfat. Acidul anhidru se topește la 42,3°C, iar hidratul la 29,3°C. Densitatea acidului topit este 1,880.

Conductibilitatea acidului fosforic proaspăt topit este mare, ceea ce sugerează o autoprotoliză (R. A. Munsen — 1964):

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de acid fosforic trece printr-un maxim la 74—75°C. Scăderea punctelor de topire ale soluțiilor de acid fosforic prezintă un minim corespunzător formulei H_3PO_4. Presiunea de vapori crește cu temperatura și scade cu concentrația acidului. Se amestecă cu apa în orice proporție. Este delicvescent.

Multă vreme s-a atribuit acidului fosforic formula :

```
      OH
      |
O  =  P — OH
      |
      OH
```

Regula octetului și structura simetrică a anionului au indicat formularea acidului fosforic cu o legătură semipolară în locul legăturii duble :

```
      OH
      |
O  ←  P — OH
      |
      OH
```

Formularea electronică a acidului fosforic este următoarea (S. Furberg 1954) :

```
       ..
      :O:
   ..  ..  ..
 H:O:P:O:H
   ..  ..  ..
      :O:H
       ..
```

Ionul fosforic are o formă tetraedrică ușor deformată, cu fosforul în centru. Prin difracție de raze X și spectrografie Raman rezultă o distanță medie $P - O = 1,55$ Å. Această combinație polihidroxilată trebuie să se preteze la o eliminare a moleculelor de apă în detrimentul grupelor OH care aparțin aceluiași anion sau unor anioni diferiți, cu formarea unui lanț sau a unei rețele în care atomii de fosfor sînt legați prin punți de oxigen simple sau duble. Piroliza acidului fosforic a fost amplu studiată. Echilibrul între diferitele specii este complicat și nu există domenii care să corespundă unor specii pure. Studiul este delicat din cauza dificultăților analitice și a necunoașterii speciilor condensate, altele decît acidul pirofosforic. P. N. Bell (1947—1948) punînd la punct un mod de analiză ameliorat prezintă rezultatele sale în fig. 215.

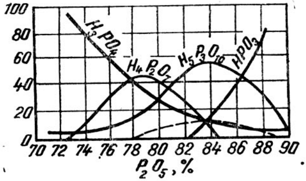


Fig. 215

Datele arată că procesul evoluează spre acidul metafosforic. Pe de altă parte şi lucrările sale lasă nedozată circa 12% din substanţa supusă hidrolizei care nu s-a atribuit acidului tetrafosforic sau termenilor superiori.

Proprietăţi chimice. Acidul ortofosforic este triprotric. Din valorile căldurilor de neutralizare decurge că prima funcţie corespunde unui acid puternic, a doua unuia slab şi a treia unuia foarte slab. Căldurile de neutralizare pentru o moleculă de hidroxid de sodiu, două, trei sînt 14,68 kcal, 11,6 kcal şi respectiv 7,39 kcal.

Cele trei funcţiuni se comportă diferit faţă de indicatori. Culoarea unei soluţii de hematoxilină poate pune în evidenţă cele trei funcţiuni (Lyons — 1908). Dacă se foloseşte ca indicator metiloranjul se produce un viraj al culorii de la roşu la galben la adaosul exact al unui mol de bază tare. Dacă se utilizează fenolftaleina, culoarea roşie apare în momentul în care s-au adăugat doi moli de bază. Al treilea atom de hidrogen nu se poate titra în prezenţa indicatorilor obişnuiţi.

Studiul neutralizării prin metode fizico-chimice pune în evidenţă funcţiile acide. Măsurători de conductibilitate electrică pun în evidenţă uşor prima treaptă, în soluţii chiar diluate apare a doua, iar a treia numai în soluţii concentrate.

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 10^{-1,96}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 10^{-7,24}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 10^{-12,6}$$

Crioscopic apare un minim ce corespunde celei de a treia trepte de disociere. Densitatea prezintă un maxim pentru fosfatul monopotasic şi un minim pentru cel tripotasic. Prin măsurători de fenomene de capilaritate apar toate funcţiunile (R. Dubrisay — 1913). Din temperaturi de miscibilitate cu o soluţie de fenol se pun uşor în evidenţă ultimile două trepte (R. Dubrisay — 1922). Titrarea potenţiometrică a celor trei trepte este arătată în fig. 216.

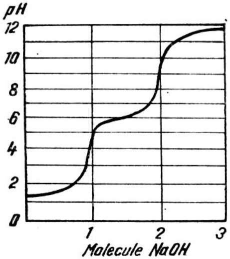


Fig. 216

Deşi este slab, acidul fosforic fiind puţin volatil deplasează acizii azotic şi clorhidric din sărurile lor. Prin încălzire puternică acidul fosforic pierde apă (250—260°C) şi trece în acid pirofosforic, iar acesta încălzit la 400°C se transformă treptat prin pierdere de apă, în acid metafosforic:

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_2O + H_4P_2O_7 \rightleftarrows 2H_2O + 2HPO_3$$

Acidul fosforic formează trei feluri de săruri : MH_2PO_4, M_2HPO_4 și M_3PO_4. Ei se numesc mono, di sau trifosfați sau fosfați primari, secundari sau terțiari. De exemplu NaH_2PO_4 este un fosfat primar de sodiu sau fosfat diacid de sodiu. Există trei ortofosfați pentru cea mai mare parte a metalelor și mai ales pentru metalele alcaline și alcalino-pămîntoase.

Neutralizarea acidului cu hidroxizi alcalino-pămîntoși este complicată din cauza fosfaților, difosfaților și trifosfaților insolubili și sărurilor bazice care se formează. Cu amestecul de hidroxizi se formează fosfați micști.

Studiul acțiunii căldurii asupra acidului fosforic arată că procesele de condensare depind pe lîngă temperatură și de presiune și de compoziția probelor (G. Tarbutton și M. E. Deming — 1950).

Fosfații primari au caracter acid în soluție apoasă (pH = 4,5). Caracterul acid al sărurilor primare datorit disocierii :

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

este mai puternic decît cel datorit hidrolizei :

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + HO^-$$

Aceasta rezultă și din curba de titrare potențiometrică. A doua treaptă corespunde unui acid slab ; fosfații secundari solubili au reacție alcalină (pH = 9,6) datorită hidrolizei.

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + HO^-$$

Acest echiliru predomină față de cel acid, datorită reacției :

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$$

În sfîrșit a treia treaptă corespunzînd unui acid foarte slab, sărurile solubile în soluție apoasă au caracter puternic bazic datorită hidrolizei :

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

Din amestecul în diferite proporții de fosfat primar și secundar, se pot prepara amestecuri tampon (pH = 6 — 8, pentru 90% $H_2PO_4^-$ și 10% HPO_4^{2-} pînă la 10% $H_2PO_4^-$ și 90% HPO_4^{2-}). Adăugînd la aceste soluții un acid sau o bază, în anumite limite, concentrația ionilor de hidrogen se menține constantă. Dacă se adaugă un acid, ionii de hidrogen, sînt consumați în reacția :

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

Dacă se adaugă o bază soluției tampon, ionii hidroxid sînt consumați în reacția :

$$H_2PO_4^- + HO^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O$$

Fosfații în general sînt săruri puțin solubile. Cei primari sînt mai solubili. Se cunoaște întreaga serie de fosfați ai metalelor alcaline. Toți sînt solubili.

Sînt insolubili fosfaţii de calciu, argint, fier divalent şi plumb. O serie de fosfaţi se dizolvă în acizi minerali deoarece aceştia sînt mai puternici decît acidul fosforic. Sînt insolubili chiar în acizi puternici fosfaţii de bismut, staniu, titan, zirconiu, hafniu şi toriu. Fosfaţii solubili se obţin prin neutralizarea acidului cu o bază sau cu carbonat :

$$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

Fosfatul monopotasic KH_2PO_4 fără apă de cristalizare se fabrică industrial prin topirea clorurii de potasiu cu acid fosforic. Metafosfatul de potasiu care se obţine în acest fel, hidrolizează şi din soluţie cristalizează fosfatul primar. Serveşte ca îngrăşămînt agricol.

Sarea de sodiu cea mai utilizată este fosfatul secundar $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Este un compus cristalin, incolor, care se topeşte la 40°C şi pierde apa la 100°C. La aer dodecahidratul se transformă în dihidrat $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Este efluorescent la aer. Frumos cristalizat, este şi $(NH_4)_2HPO_4$ care se utilizează ca îngrăşămînt, în chimia analitică şi farmacie.

Tratînd o soluţie de fosfat secundar de sodiu cu clorură de amoniu, se obţine un fosfat mixt de sodiu şi amoniu $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ cunoscut sub numele de sare de fosfor sau sare microcosmică. Acesta se foloseşte în chimia analitică pentru prepararea perlelor.

Fosfatul de sodiu terţiar se obţine prin evaporarea soluţiilor apoase ce conţin acid fosforic şi hidroxid de sodiu în raport stoechiometric. Evaporînd soluţia apoasă la temperatura ambiantă, se obţine dodecahidratul cristalin, în reţeaua căruia se intercalează însă hidroxid de sodiu. Peste 70°C se obţine combinaţia $Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$, iar peste 100°C $Na_3PO_4 \cdot 1/2\ H_2O$. Fosfatul de sodiu terţiar serveşte la epurarea apelor folosite pentru alimentarea cazanelor cu abur. Fosfaţii insolubili se obţin prin dublu schimb. Astfel fosfatul de argint galben se formează ca un precipitat în soluţie tamponată cu acetat de sodiu :

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3\,PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

Tamponarea este necesară întrucît din reacţie rezultă acid azotic. Este solubil în amoniac şi acid azotic. Fosfatul de magneziu şi amoniu se obţine ca precipitat cristalin, în reacţia dintre fosfatul unui metal alcalin, o sare de magneziu, clorură de amoniu şi amoniac :

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Cristalizează cu şase molecule de apă : $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$
În prezenţa molibdatului de amoniu precipită fosfomolibdatul de amoniu de culoare galbenă :

$$HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 23H^+ = 12H_2O + (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$$

Acesta mai poate fi formulat şi astfel: $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$.Este un compus galben, cristalin, insolubil în acid azotic însă solubil în amoniac. Se utilizează în analiza cantitativă.

Chimia fosfatului de calciu este complicată. În natură fosfatul de calciu apare ca sare dublă cu difluorură şi diclorură de calciu numită apatită sau cu hidroxid de calciu numită hidroxilapatită. Adăugînd fosfat disodic la o soluţie neutră de ioni de calciu, se obţine fosfat secundar de calciu, greu solubil şi amorf, care după un timp, în contact cu soluţia mamă, cristalizează ca $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$:

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} = CaHPO_4$$

Făcînd precipitarea în prezenţa amoniacului sau a clorurii de amoniu se formează hidroxilapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$, greu solubilă. Fosfatul terţiar de calciu nu se poate precipita din soluţie, din care se obţin amestecuri de fosfat secundar şi hidroxilapatită confundate cu fosfatul terţiar. Aceste amestecuri în raport 1 : 1 se pot transforma prin calcinare în fosfat terţiar. Compoziţia apatitelor arată că la cinci ioni Ca^{2+} corespund trei ioni PO_4^{3-}. Bilanţul sarcinilor necesită un anion monovalent (F^-, Cl^-, OH^-) pentru ca reţeaua să fie stabilă. Fosfaţii terţiari şi secundari insolubili, ca de exemplu cei de calciu, hidroxilapatita, trec prin acidulare în fosfaţi primari solubili. Din această cauză fosfaţii terţiari se dizolvă în acizi chiar slabi şi nu precipită din soluţie acidă. La calcinare, fosfaţii primari se transformă în pirofosfaţi şi aceştia în metafosfaţi:

$$2nNaH_2PO_4 \xrightarrow{-H_2O} nNa_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{-nH_2O} (NaPO_3)_{2n}$$

Fosfaţii secundari calcinaţi trec în pirofosfaţi, iar cei secundari care conţin radicali volatili trec în metafosfaţi:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

$$NH_4NaHPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$$

Fosfaţii terţiari sînt stabili la calcinare, afară de cazul în care conţin componenţi volatili, cînd trec în pirofosfaţi:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3$$

Fluorul reacţionează cu soluţiile de acid fosforic sub 10°C formînd acid peroxodifosforic $H_4P_2O_8$. Prin acţiunea fluorurii de amoniu asupra pentaoxidului de difosfor, se obţin două săruri, una derivată de la acidul monofuorofosforic $POF(OH)_2$ şi alta de la acidul difluorofosforic $POF_2(OH)$ (W. Lange — 1929):

$$P_2O_5 + 3NH_4F = NH_4PO_2F_2 + (NH_4)_2PO_3F$$

Aceştia se mai formează prin hidroliza oxifluorurii de fosfor (W. Lange şi R. Livingston — 1947):

$$POF_3 + H_2O = HPO_2F_2 + HF$$

$$HPO_2F_2 + H_2O = H_2PO_3F + HF$$

Difluorofosfatul de amoniu este solubil şi se separă. Monofluorofosfatul de amoniu se transformă în sare de argint insolubilă, care cu acid clorhidric pune în libertate acidul monofluorofosforic. Acidul monofluorofosforic hidrolizează :

$$H_2PO_3F + H_2O = H_3PO_4 + HF$$

Formează săruri cu oxizii metalici şi cu bazele organice. Se aseamănă prin proprietăţile sale cu acidul sulfuric. Monofluorofosfatul de lantan este solubil ca şi sulfatul de lantan.

Acidul difluorofosforic a fost studiat de W. Lange (1927—1929) şi nu se cunoaşte ca şi primul decît în soluţie. Se prepară topind în creuzet de nichel fluorura de amoniu cu pentaoxid de difosfor şi dizolvînd topitura în apă. Soluţia se neutralizează cu amoniac şi se acidulează cu acid acetic. Cu o soluţie acetică de nitron se precipită sarea de nitron $HPO_2F_2 \cdot C_{20}H_{16}N_4$, verde-gri. Din aceasta se eliberează acidul difluorofosforic cu acid azotic obţinîndu-se o soluţie.

Hidrolizează cu apa conform echilibrului :

$$HPO_2F_2 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_3F + HF$$

Prezintă analogii cu acidul fluoroboric, permanganic sau percloric. Se cunosc săruri de tetrametilamoniu, de stricnină, brucină, morfină, cocaină, amoniu, potasiu, calciu. Hidrolizează în timp, complet :

$$HPO_2F_2 + 2H_2O = 2HF + H_3PO_4$$

H. Meerwein şi K. Bodendorf (1929) au obţinut o soluţie siropoasă de acid diclorofosforic pe baza reacţiilor :

$$POCl_3 + H_2O = HPO_2Cl_2 + HCl$$

$$PCl_5 + 2H_2O = HPO_2Cl_2 + 3HCl$$

Un dozaj acidimetric cu apă de barită şi timolftaleină arată că se titrează două şi patru molecule de acid în cele două reacţii, ceea ce este o dovadă a existenţei acidului. Se cunosc săruri metalice, eteri $POCl_2(OC_2H_5)$ etc.

Este cunoscut un mare număr de amino şi acvo-aminoacizi ai fosforului (L. F. Audrieth şi O. F. Hill—1948). Dintre aceştia pot fi citaţi : acidul amidofosforic $H_2PO_3NH_2$, acidul diamidofosforic $HPO_2(NH_2)_2$, imidodifosforic $HN[PO(OH)_2]_2$, diimidotrifosforic, triimidotetrafosforic etc.

Acidul fosforic formează o serie de heteropoliacizi : $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 30H_2O$; $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 24H_2O$; $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 30H_2O$ şi $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O$. J. J. Berzelius a descris încă din anul 1826 fosfomolibdatul de amoniu folosit în chimia analitică. A. Miolati a utilizat metodele fizico-chimice pentru a determina structura lor. Prin titrare conductometrică cu hidroxid de sodiu a combinaţiilor de mai sus se titrează cu mai mult hidroxid decît este necesar unui acid tribazic. A. Miolati şi A. Rosenheim au presupus că derivă de la formula $H_{12-n}[X_n O_6]$

unde n este valența atomului central, în cazul considerat fosfor și în care oxigenul poate fi înlocuit cu radicali acizi MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, $V_2O_6^{2-}$ etc. În acest sens se poate scrie : $R_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $R_7[P(W_2O_7)_6]$, $R_7[P(V_2O_6)_6]$.

Conductibilitatea electrică moleculară a sării de guanidină $(CN_3H_6)_7$ $[P(Mo_2O_7)_6]$ concordă cu această formulare. În sprijinul acestei formulări vine existența hidratului : $H_3PO_4 . 2H_2O$ care poate fi formulat $H_7(PO_6)$. Complexitatea soluțiilor unor asemenea combinații este datorită unor disocieri de tipul :

$$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \rightleftarrows 7H^+ + [P(Mo_2O_7)_6]^{7-}$$

$$H_7[P(Mo_2O_7)_6] + H_2O \rightleftarrows H_7[PO(Mo_2O_7)_5] + H_2Mo_2O_7 \text{ etc.}$$

cu apariția unor specii ca : $H_7[PO(Mo_2O_7)_5]$, $H_7[PO_2(Mo_2O_7)_4]$, $H_7[PO_3(Mo_2O_7)_3]$ etc.

După P. Pfeiffer, acești compuși trebuie să se formuleze total diferit : $H_7[PO_6(WO_3)_{12}]nH_2O$, iar după J. F. Keggin care ține seama de rezultatele măsurătorilor röntgenografice acidul fosfowolframic $H_3PO_4 . 12WO_3 . n\,H_2O$ trebuie formulat astfel : $H_3[P(W_3O_{10})_4] . xH_2O$.

Structura acidului $H_3[P(W_{12}O_{40})] . 5H_2O$ constă dintr-o cușcă de 12 octaedri WO_6 grupate în jurul unui tetraedru PO_4. Fiecare atom de oxigen din PO_4 este comun unei grupe de trei octaedre WO_6. Fiecare din aceste octaedre au patru din cei cinci oxigeni care mai rămîn, comuni cu patru octaedre WO_6 vecine (muchii comune) astfel încît rămîne un singur atom de oxigen liber la fiecare octaedru legat numai de atomul central de wolfram. Aceasta duce la formula $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Structura aceasta lasă mult loc pentru apa de hidratare. Această structură apare și în alți heteropoliacizi de acest tip, care se mai numesc heteropoliacizi 12. Există și alte tipuri de heteropoliacizi. Cu acidul iodic acidul fosforic formează acidul fosforiodic $P_2O_5 . 18I_2O_5 . 4H_2O$. Cu acidul vanadic se formează : $V_2O_5 . P_2O_5 . 14H_2O$, $2V_2O_5 . 3P_2O_5 . 9H_2O$. S-au izolat și fosfații acidului titanic, zirconic, stanic și silicic : $P_2O_5 . TiO_2$, $P_2O_5 . ZrO_2$, $P_2O_5 . SnO_2$, $P_2O_5 . SiO_2$.
Heteropoliacizii formează săruri cu metalele alcalino-pămîntoase sau grele, cu proteinele, cu bazele organice cu azot în special cu alcaloizii. Cu guanidina s-au obținut săruri insolubile.

Biochimia acidului fosforic. Sub formă de ioni sau derivați organici, acidul fosforic nu este toxic. El este o componentă indispensabilă oricărei celule vii, animale și vegetale. În organismul animal se găsesc fosfații din oase sau dinți, înglobați într-o substanță organică numită colagen. Sîngele conține fosfat monosodic și disodic, care alături de carbonații acizi au o acțiune tampon, menținînd constantă concentrația ionilor de hidrogen. Prin urină se elimină continuu fosfați. Fosfații de calciu se mai găsesc în scoici și carapacele crustaceelor. Acidul fosforic se găsește în combinații organice care sînt hotărîtoare pentru procesele vitale ale animalelor și plantelor. Fosfatidele (derivați ai grăsimilor), fosfoproteidele (de exemplu cazeina din lapte, vitelina din gălbenușul de ou etc.), acizii

nucleici (componenţi ai nucleelor celulare şi suportul material al caracterelor ereditare), unele enzime ce derivă de la vitaminele B_1 şi B_2 şi alte substanţe au rol important în oxidările din celule, fermentaţia alcoolică, contracţia muşchilor etc. Fosforul necesar vieţii animalelor se ia direct cu hrana sau indirect prin intermediul plantelor care şi-l completează din sol.

Recunoaştere şi determinare. Acidul fosforic formează un precipitat galben cu azotatul de argint, un precipitat alb de fosfat amoniaco-magnezian cu mixtura magneziană, unul galben cristalin de fosfomolibdat de amoniu. Acidul fosforic nu congelează albumina. Fosfatul amoniaco-magnezian poate fi calcinat la pirofosfat şi cîntărit ca atare:

$$2NH_4MgPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3$$

Fosfomolibdatul de amoniu se poate cîntări direct sau se poate dizolva în amoniac şi precipita sub formă de fosfat de magneziu şi amoniu. Fosfomolibdatul de amoniu poate fi redus la un compus albastru care se poate titra cu permanganat sau se poate determina colorimetric (G. Denigès—1927, C. Zinzadzé—1935). Acidul fosforic poate fi titrat în prezenţă de indicatori convenabili, acidimetric, sau poate fi titrat volumetric cu acetat de uranil.

Întrebuinţări. Acidul fosforic se foloseşte ca îngrăşămînt sub formă de fosfat de calciu. Este substituit de acidul sulfuric necesar solubilizării fosfaţilor naturali. Serveşte la rafinarea petrolului pentru polimerizarea derivaţilor etilenici. O anumită cantitate se consumă în procedeele de producţie a metalelor, numite parkerizare. Fosfaţii sînt utilizaţi ca medicamente, detergenţi, la dedurizarea apelor etc. Esterii fosforici se utilizează ca plastifianţi, agenţi de mulare, agenţi de flotaţie, insecticide etc. Acidul fosforic serveşte la fabricarea fosfaţilor, a glicerofosfaţilor, ca stabilizatori ai apei oxigenate, la prepararea limonadei. Este un catalizator deshidratant, de exemplu serveşte la prepararea etilenei din alcool. Este un catalizator de polimerizare. Serveşte la prepararea diizobutilenei şi la polimerizarea altor olefine uşoare gazoase. În industria ceramică se foloseşte la fabricarea chitului de porţelan. Se mai utilizează în industria textilă şi la fabricarea plombelor.

Îngrăşăminte fosfatice. Justus von Liebig (1852) poate fi socotit fondatorul chimiei agricole şi alimentare. El a arătat că solul sărăceşte în anumite săruri. Acestea trebuie redate solului pentru a-i mări productivitatea. Astfel sodiul, potasiul, calciul şi magneziul sînt elemente indispensabile oricărei celule. În plante, magneziul are un rol deosebit, întrucît este o componentă a clorofilei. Pentru plante, sodiul are o importanţă mult mai mică decît potasiul. Lipsa potasiului şi calciului împiedică dezvoltarea lor normală.

Fosforul necesar vieţii animalelor este luat de acestea, împreună cu hrana, direct sau indirect din plante care la rîndul lor îşi completează nevoile din sol. Elementele fosfor, azot, potasiu, calciu, magneziu, fier,

sulf sînt redate solului mai ales după recoltă, sub forma unor combinații numite îngrășăminte chimice. Dintre compușii cu fosfor se utilizează ca îngrășăminte fosfații de calciu și de amoniu.

Fosfatul tricalcic, răspîndit în natură ca fosforit, apatită sau hidroxilapatită fiind practic insolubil în apă nu poate fi asimilat direct de plante. Ele dizolvă fosforitele prin unii acizi organici secretați de rădăcinile lor. Este asimilabil în cazuri excepționale, în soluri bogate în acizi humici. El trebuie transformat în combinații solubile. Fosfatul terțiar de calciu insolubil se tratează cu acid sulfuric transformîndu-se în fosfat primar de calciu :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 7H_2SO_4 + 12H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Amestecul de fosfat primar de calciu și ghips poartă numele comercial de superfosfat. Superfosfatul se fabrică din fosforit și din cenușă de oase. Materialul se macină și se tratează cu acid sulfuric 60% într-un malaxor de fontă. Masa semisolidă se solidifică în camere speciale, deoarece apa este absorbită de sulfatul de calciu ca apă de cristalizare. Produsul întărit este sfărîmat și măcinat fin. Un turn de absorbție atașat la instalația de fabricare a superfosfatului reține vaporii de acid fluorhidric și tetrafluorură de siliciu (din difluorura de calciu și dioxidul de siliciu conținut în fosforit). Acestea se degajă o dată cu dioxidul de carbon la tratarea fosforitului cu acid sulfuric. Gazele sînt nocive pentru muncitorii și vegetația din jur. Ele sînt totuși folositoare întrucît dau porozitate masei respective și se întrebuințează pentru fabricarea criolitei arfificiale Na_2SiF_6 necesară industriei aluminiului. Cantitatea de fosfați solubili determină calitatea superfosfatului.

Cînd materia primă este un fosfat bogat în carbonat și sărac în acid fosforic, aceasta se tratează cu acid fosforic. În acest caz, atît fosfatul terțiar, cît și carbonatul sînt transformați în fosfat solubil :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

Acest produs poartă numele de superfosfat dublu. Fosforitul, hidroxilapatita sau carbonatoapatita se pot trata pe cale uscată fără intervenția acidului fosforic și sulfuric. Se încălzește materia primă în cuptoare la 1200°C cu carbonat de sodiu cristalizat, var și silicați naturali ai metalelor alcaline. Materialul se aglomerează și apoi se macină. Produsul comercial numit renania-fosfat conține renanitul cu formula $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2SiO_4$. Acesta este analog făinii S. G. Thomas, care se obține prin măcinarea fină a zgurii rezultată ca produs secundar la fabricarea oțelului ($Ca_4P_2O_9 \cdot$ $\cdot CaSiO_3$). Făina S. G. Thomas conține pînă la 15—20% P_2O_5, din care o mare parte este solubil în citrat și asimilabil. Cu ajutorul analizei röntgenografice s-a dovedit că renanitul are o structură asemănătoare apatitei.

Fosfatul secundar de calciu $CaHPO_4$ sare insolubilă, este foarte ușor asimilabil de plante. Se tratează fosfatul natural cu acid clorhidric pentru a-l transforma în fosfat primar de calciu. Se adaugă apoi un carbonat de calciu fin divizat sau var stins în proporția necesară pentru a precipita fosfatul dicalcic :

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 \cdot 2H_2O$$

Produsul conține 40—42 % P_2O_5 solubil în citrat.

Se utilizează ca îngrășămînt și fosfatul secundar de amoniu $(NH_4)_2HPO_4$. Cel primar este prea sărac în azot, iar cel terțiar trece la aer în cel secundar. Fosfatul secundar de amoniu se prepară industrial trecînd un curent de amoniac printr-o soluție de acid fosforic :

$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

Saturarea are loc în două etape sau se saturează acidul fosforic cu amoniac pînă se obține fosfatul terțiar, care după filtrare se încălzește la 50—60°C. Amoniacul care se degajă este absorbit în apă și servește din nou la saturarea acidului fosforic. Fosfatul secundar de amoniu servește la obținerea unor îngrășăminte mixte.

Acidul monoperoxofosforic. A fost descoperit de J. Schmidlin și M. Massini în anul 1910, care l-au preparat prin acțiunea apei oxigenate 30 % asupra anhidridei fosforice :

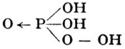
$$H_2O + P_2O_5 + 2H_2O_2 = 2H_3PO_5$$

Prin acțiunea fluorului asupra acidului fosforic de concentrație medie la o temperatură sub 10°C se obțin soluții cu maximum 1,3 % acid peroxomonofosforic. Prin acțiunea fluorului asupra fosfaților bi- sau tripotasici răciți cu sare și gheață în soluție alcalină se obțin monoperoxofosfați alături de peroxodifosfați.

Prin electroliza fosfaților secundari ai metalelor alcaline în prezența fluorurilor, se formează, la creșterea densității de curent și scăderea alcalinității, maximum 7 % monoperoxofosfați alături de diperoxofosfați (F. Fichter și A. R. Y. Miró—1919). Acidul peroxomonofosforic se formează și prin hidroliza acidului peroxodifosforic :

$$H_4P_2O_8 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_5 + H_3PO_4$$

Acidul peroxomonofosforic este stabil numai în soluție diluată și instabil în soluții concentrate, neutre sau alcaline. Soluțiile concentrate au mirosul clorurii de var. J. Schmidlin și M. Massini i-au determinat constituția din cantitatea de oxigen fixată de o moleculă P_2O_5 în prezența apei oxigenate 88 % și au găsit doi atomi de oxigen pe moleculă P_2O_5, de unde formula :



Trecerea de la acidul peroxomonofosforic la acid fosforic nu schimbă aciditatea.

Acidul peroxomonofosforic pune în libertate iodul dintr-o soluție de iodură de potasiu, oxidează anilina la nitrozo și nitrobenzen. Soluțiile de peroxomonofosfat de potasiu degajă oxigen descompunîndu-se. La temperaturi mai joase sînt mai stabile. Oxidează sărurile de mangan (II) la permanganat.

Soluțiile neutre de acid peroxomonofosforic formează cu sărurile metalelor grele peroxomonofosfați care degajă repede oxigen transformîndu-se în fosfați. Peroxomonofosfatul de argint este alb.

Acidul peroxofosforos. Se formează probabil ca produs intermediar la autooxidarea hipofosfatului de sodiu $Na_2H_2P_2O_6$ la acid fosforos și acid fosforic (W. Bockemüller—1934). Colorează în galben o soluție de sulfat de titan spre deosebire de acidul peroxomonofosforic. Spre deosebire de apa oxigenată nu dă o colorație albastră cu o soluție acidă de dicromat de potasiu.

Metaacizii fosforului.

Formula lor generală este HPO_{n-1} ($n = 3,4$). Se cunosc numai doi metaacizi : acidul metafosforos HPO_2 și acidul metafosforic HPO_3.

Acidul metafosforos. A fost obținut de H. J. Van de Stadt (1893) prin combustia lentă a hidrogenului fosforat gazos la presiune redusă (25 mm Hg). Pe pereții tubului apare un depozit de ace cristaline al căror punct de topire este superior celui al acidului fosforos. Acesta se consideră acid metafosforos :

$$PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$$

În contact cu apa se transformă în acid fosforos :

$$H_2O + HPO_2 = H_3PO_3$$

Acidul metafosforic. Se pare că acidul metafosforic a fost cunoscut din secolul al XVII-lea. A fost caracterizat ca un compus de Th. Graham în anul 1834.

Preparare. Se prepară încălzind lent într-un creuzet de aur acidul ortofosforic sau pirofosforic pînă la roșu închis (320—400°C) :

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2O + HPO_3$$

Produsului răcit i se adaugă puțin hidroxid de sodiu, calciu sau oxid de magneziu pentru a-l putea manipula mai ușor. Are aspect sticlos, de unde numele de acid sticlos sau sticlă de fosfor. Acidul metafosforic se mai prepară calcinînd fosfatul de amoniu, hidrolizînd lent anhidrida fosforică sau disociind hipofosfatul de etil. Prin acțiunea bromului asupra acidului fosforos sau a unui exces de oxitriclorură de fosfor asupra acizilor orto și pirofosforic sau prin acțiunea oxitriclorurii de fosfor asupra acidului azotic sau a hidrogenului sulfurat asupra metafosfaților în suspensie apoasă, se obține asid metafosforic :

$$(NH_4)_2HPO_4 = 2NH_3 + H_2O + HPO_3$$

$$2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$$

Sticla de fosfor atacă la cald toate recipientele afară de cele de aur, de aceea este necesar să se lucreze în vase din acest metal pentru a avea un compus pur.

Proprietăți fizice și chimice. Acidul metafosforic este un corp solid delicvescent, amestecat adesea cu mai mulți polimeri. În realitate molecula HPO_3 nu există, ci numai polimerul ei de forma $(HPO_3)_n$:

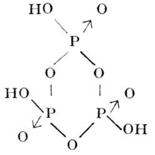
$$n\mathrm{HPO_3} \rightleftarrows (\mathrm{HPO_3})_n$$

La roșu-alb se pare că se descompune în anhidridă fosforică. După alții nu s-ar descompune în anhidridă fosforică ci chiar la roșu-alb (1200°C) densitatea de vapori ar corespunde formulei unui dimer $(HPO_3)_2$. Se caracterizează prin reacții de polimerizare, depolimerizare. Este un acid monobazic puternic, după cum rezultă din căldura de neutralizare (14,5 kcal). În prezența apei trece în acid ortofosforic. A fost o discuție lungă, după cum rezultă din studii cu indicatori sau colorimetrice, dacă se formează sau nu intermediar acid pirofosforic (P. Hoffman și T. J. Hanwick—1949). Monobazicitatea sa îi conferă formula $O{=}P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$. Din determinări crioscopice și de conductibilitate electrică rezultă că soluțiile evoluează datorită unor procese de depolimerizare și hidratare. Gradul de polimerizare depinde de modul de preparare. Măsurînd densitatea unor probe A. Holt și J. E. Myers (1911) au pus în evidență un trimer $(HPO_3)_3$ și un dimer $(HPO_3)_2$. S-a obținut și un acid hexametafosforic. Cînd este vorba de săruri lucrurile sînt mai complicate (N. Terem și S. Akalan—1949).

Acidul fosforic prin încălzire la roșu formează un metaacid, a cărui densitate și viteză de rehidratare la acid piro și ortofosforic, variază cu încălzirea, datorită unei condensări intermoleculare :

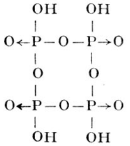
$$\begin{matrix} O' & & O' & & O'\,O' & & O'\,O'\,O'\,O'\,O' \\ HOPOH & + & HOPOH & \xrightarrow{-H_2O} & HOPOPOH & \xrightarrow{(-H_2O)_n} & HOPOPOPOPOP\ldots \\ O & & O & & O\,O & & O\,O\,O\,O\,O \end{matrix}$$

Realizarea completă a octetului tuturor atomilor de fosfor nu poate fi obținută teoretic decît pentru un lanț $-O-P-O-P-O-P-O-$ sau prin formarea unui ciclu :



Acid trimetafosforic

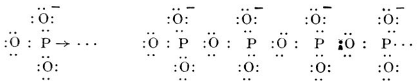
și



Acid tetrametafosforic

Ionul PO_3^- se polimerizează ca și ionii asemănători ai altor elemente, (S, P, Si) din perioada a treia spre a-și completa octetul, pe cînd ionii respectivi ai elementelor perioadei a doua scurte (oxigen, NO_3^-, CO_3^{2-}) și-l

completează formînd legături duble. Tendința de polimerizare a ionului PO_3^- se explică prin configurația de gaz nobil pe care o cîștigă în urma plasării unui dublet al unui oxigen din alt ion în comun cu fosforul din primul ion. Aranjarea are loc sub formă de catenă :



Prin încălzire, acidul se depolimerizează și se volatilizează fără descompunere în pentaoxid și apă. Acidul metafosforic se dizolvă în apă făcînd zgomot, cu reacție acidă. Depolimerizarea în soluție apoasă (repede la cald și în prezență de acizi puternici) duce la acizi polifosforici $H_{n+2}P_n\ O_{3n+1}$. Hidroliza acidului metafosforic duce la acid ortofosforic, sau dacă se conduce cu grijă se formează acizi polifosforici cu ruperea ciclurilor :

$$n(HPO_3) + nH_2O = nH_3PO_4$$

$$(HPO_3)_3 + H_2O = H_5P_3O_{10} \quad \text{(acid trifosforic)}$$

Sărurile acidului metafosforic, metafosfații sînt niște polimeri puțin cunoscuți cu formulă generală $(PO_3M)_n$ unde n are valoarea cel puțin cinci. Sărurile sînt puțin stabile. Se hidratează ușor în soluție alcalină, formînd fosfați și pirofosfați :

$$(PO_3M)_n + 2nMOH = nM_3PO_4 + nH_2O$$

$$2(PO_3M)_n + 2nMOH = nM_4P_2O_7 + nH_2O$$

Metafosfații se obțin prin neutralizarea acidului sau prin încălzirea fosfaților primari (Th. G r a h a m—1833) sau a pirofosfaților acizi :

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$$

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O$$

Se mai pot obține prin acțiunea acidului asupra sării unui acid volatil :

$$HPO_3 + KCl = KPO_3 + HCl$$

Sarea obținută are aspect sticlos și este polimerizată. Metafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_n$ prezintă importanță în chimia analitică :

$$NH_4NaHPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$$

Metafosfatul de sodiu dizolvă oxizii formați prin încălzirea sării respective cu acid volatil în flacără formîndu-se o perlă colorată :

$$NaPO_3 + CoO = CoNaPO_4$$

Perla de cobalt este colorată în albastru în flacără oxidantă sau reducătoare.

Piro și metafosfații metalelor alcalino-pămîntoase, încălziți la peste 1500°C pierd pentaoxid de difosfor și se transformă în ortofosfați (H. G u é r i n-1958) :

$$3Ca(PO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2P_2O_5$$

Metafosfaţii metalelor alcaline sînt uşor solubili în apă. Insolubili sînt metafosfaţii de argint, plumb, bariu etc. Metafosfaţii de sodiu, argint, plumb, bariu etc. sînt monometafosfaţi. Se cunosc şi polimetafosfaţi cu grade diferite de condensare, variind între doi şi opt. Topind pirofosfatul de sodiu cu metafosfat de sodiu se obţine $Na_4P_3O_{10}$ care există în două forme cristaline. După E. Thilo şi R. Rätz (1949) acest compus se mai formează la ruperea ciclurilor de trimetafosfat de sodiu $Na_3P_3O_9$ cu hidroxid de sodiu. Sub acţiunea căldurii, polimetafosfaţii se transformă unii în alţii.

Recunoaştere şi determinare. Acidul metafosforic formează cu azotatul de argint un precipitat alb, solubil în amoniac şi în acizi tari. Metafosfatul de argint ca şi pirofosfatul de argint este solubil în acid azotic. Acidul metafosforic formează o sare de bariu insolubilă în mediu acid. Acizii metafosforici cu grad de condensare ridicat coagulează albumina, spre deosebire de acidul fosforic. De obicei se dozează după transformare în acid fosforic, încălzindu-l în acid azotic.

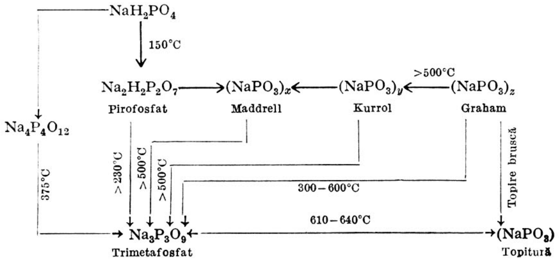
Acizii polifosforici şi fosfaţii condensaţi. Prin deshidratarea ortofosfatului monosodic NaH_2PO_4 sau a celui amoniaco-sodic NH_4NaHPO_4, T. Graham (1834) a obţinut un compus ce se dizolvă încet la rece, uşor la cald în apă formînd o soluţie ce prezintă caracterele acidului metafosforic. Datele crioscopice şi de conductibilitate electrică au fost interpretate în sensul existenţei unor polimeri ai acidului metafosforic. Rezultatele sînt contradictorii, depind de modul de preparare, temperatură, viteză de răcire etc. Ionul fosfat PO_4^- are o structură tetraedrică, ionul pirofosfat $P_2O_7^{4-}$ este constituit din două tetraedre legate printr-un vîrf. Analog se pot uni trei, patru etc. tetraedre ca şi în cazul silicaţilor formîndu-se compuşi ciclici sau liniari.

Dintre compuşii ciclici, cei mai cunoscuţi sînt tri şi tetrametafosfaţii. Aceşti compuşi ciclici corespund exact formulei $(NaPO_3)_n$ şi pentru ei s-a păstrat denumirea de săruri ale acizilor metafosforici. Acizii cu catene deschise se numesc acizi polifosforici. Polifosfaţii aciclici au formula $(NaPO_3)_n \cdot H_2O$. Fireşte, existenţa unei molecule de apă se pune greu în evidenţă mai ales dacă gradul de polimerizare n este mare. Sînt posibili ioni de polifosfat cu catene ramificate (izopolifosfaţi) sau cu cicluri prelungite cu catene macromoleculare (izometafosfaţi).

Structurile polifosfaţilor se determină cu ajutorul proprietăţilor care depind de mărimea moleculelor (viscozitate, presiune osmotică, coeficient de difuziune). Se ştie că prima constantă de disociere a acidului fosforic corespunde unui acid tare, a doua unui acid slab. În polifosfaţi fiecare grupă PO_4 din catenă posedă o funcţie de acid tare. Grupele PO_4 marginale posedă şi cîte o funcţie de acid slab. Determinînd prin titrare raportul dintre funcţiile de acid tare şi slab, se stabileşte numărul grupelor PO_4 marginale şi se poate deduce mărimea macromoleculeor. Masa moleculară se poate determina crioscopic sau prin conductibilitate electrică.

În soluție apoasă polifosfații hidrolizează încet. Trimetafosfatul se transformă în trifosfat prin deschiderea inelului și reacție cu o moleculă de apă apoi în pirofosfat și în sfîrșit în fosfat.

W. Hückel admite că prin calcinarea fosfatului monosodic la 300°C și purificare prin cristalizare, se obține un trimetafosfat de sodiu ciclic (Structural Chemistry-1950). Pornind de la fosfații acizi ai metalelor alcaline se obțin și tetrametafosfați. Sărurile Graham, Kurrol și Maddrell derivă de la poliacizi cu grade de polimerizare de circa 10^2-10^6, care depind de procesele de preparare și de natura compușilor inițiali. Sarea Graham, amorfă și sticloasă este probabil un polimer de trimetafosfat ce conține catene liniare și ramificate. Sarea Kurrol cu aspect fibros ca azbestul, este compusă din catene liniare extinse, asemănătoare celor din piroxen. Sarea Maddrell, insolubilă, constă din catene liniare răsucite sub forma unei elice. Aceasta are probabil masă moleculară mai mare decît sarea Graham. Relațiile dintre aceste săruri sînt date în schema următoare :



Trimetafosfatul ciclic este cel mai stabil fosfat ciclic. Produsul format la topirea fosfatului primar depinde de natura cationului. Sarea Graham a fost numită eronat în industrie hexametafosfat. Sarea Graham este un schimbător de ioni, care fixează preferențial ionul cu sarcină mare. Se utilizează la epurarea apei pentru cazanele de abur, în tăbăcărie și în industria textilă. Perla de sare de fosfor este o sare Graham.

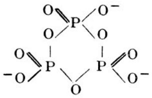
Teoria lui D. Laforgue-Kantzer (1950) explică formarea metafosfaților polimeri și a polifosfaților. Aceasta se bazează pe metodele analizei chimice, spectrografia de raze X și infraroșu, pe analiza termică. În această teorie se admite că anhidrida fosforică este anhidrida acidului metafosforic dimer, iar acidul metafosforic este privit ca anhidrida acizilor ortofosforic, pirofosforic și polifosforic :

$$P_2O_5 + H_2O = H_2P_2O_6 \qquad 2HPO_3 + H_2O = H_4P_2O_7$$

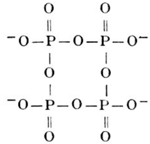
$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4 \qquad 3HPO_3 + H_2O = H_5P_3O_{10} \text{ etc.}$$

Anhidrida fosforică se poate asocia dînd naştere la produşi cu aspect sticlos sau se poate cicliza dînd compuşi cristalini stabili ca tri şi tetrametafosfaţi. Grupele metafosforice pot fixa apă spre a da polifosfaţi.

În ultima vreme s-au folosit metode noi pentru studiul acestor compuşi, ca : schimbătorii de ioni sau cromatografia (E. Thilo 1949—1953, A. E. R. Wetsmannn-1952, J. R. Ebel-1952, A. Boullé şi colab.-1953, J. R. van Wazer-1950 etc.). După E. Thilo fosfaţii condensaţi pot fi metafosfaţi şi polifosfaţi. Metafosfaţii ciclici propriu-zişi au formula $M_n(P_nO_{3n})$.



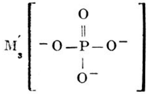
Trimetafosfat M'_3 (P_3O_9)



Tetrametafosfat M'_4 (P_4O_{12})

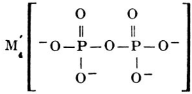
Prin spectrul Raman s-a dovedit că ciclul trimetafosfatului este plan (A. Simon-1954). Structura dată de E. Thilo din consideraţii de comportare chimică este în acord cu datele de raze X. Prin hidroliză ciclurile trec în tri şi tetrafosfaţi.

Polifosfaţii au formula generală $M_{n+2}(P_nO_{3n+1})$ unde n poate lua valori de la 1 la 10. Au fost puşi în evidenţă mai ales cromatografic (H. Grunze şi E. Thilo-1955). Se cunosc săruri şi esteri ai tri şi tetrafosfaţilor : $NaZn_2P_3O_{10} \cdot 9\frac{1}{2}H_2O$, $Na_5P_3O_{10} \cdot 8H_2O$ (Th. Fleitman-1848), $Na_6P_4O_{13}$. Aceştia conţin lanţuri PO_4 :



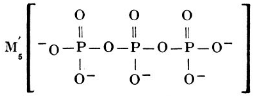
M_3PO_4

(Monofosfat Ortofosfat)



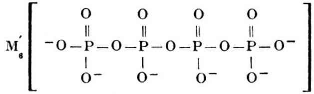
$M'_4P_2O_7$

(Difosfaţi, Pirofosfat)



$M'_5P_3O_{10}$

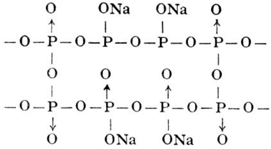
Trifosfaţi



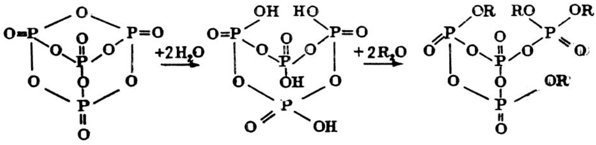
$M'_6P_4O_{13}$

Tetrafosfaţi

Pornind de la polifosfaţi s-au obţinut schimbători de cationi. Se cunosc chiar polifosfaţi cu legături transversale prin atomi de oxigen :



Polifosfaţii condensaţi se obţin prin deshidratarea la calcinare a sărurilor acidului ortofosforic (T h. G r a h a m). Pot fi separaţi astăzi cromatografic (J. R. E b e l). Se cunoaşte şi acidul izotetrametafosforic precum şi esterul său :



Din hidroliza esterului, E. T h i l o (1951) a stabilit structura. Se vede că izometafosfaţii conţin combinaţii de cicluri şi lanţuri.

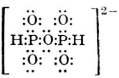
Fosfaţii condensaţi sînt produşi industriali utilizaţi pentru împiedicarea formării crustelor în cazanele cu abur.

DIACIZII FOSFORULUI

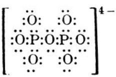
Constituţia acidului fosforic condensat şi a fosfaţilor condensaţi se înţelege admiţînd faptul că fosforul este tetracoordinat. Ei constau din tetraedre PO_4 ce se leagă printr-un vîrf (nu prin laturi sau feţe). Cu cît aceşti acizi condensaţi conţin mai multe grupe OH cu atît tăria acestora variază de la acizi tari spre acizi foarte slabi. De aceea sărurile lor reacţionează neutru, bazic sau foarte bazic. Fiecare atom de fosfor este legat de un atom de oxigen cu dublă legătură.

Cei mai simpli acizi condensaţi sînt diacizii $H_4P_2O_n$ ($n = 5, 6, 7, 8$). Aceştia se numesc acid difosforos sau pirofosforos $H_4P_2O_5$, difosforic sau pirofosforic $H_4P_2O_7$, hipofosforic $H_4P_2O_6$ şi peroxodifosforic, $H_4P_2O_8$. Structura ionului difosforos se obţine din ionul pirofosforic înlocuind doi oxigeni cu hidrogen, la fel cum ionul fosforos se obţine din ionul fosfat, înlocuind un oxigen cu un hidrogen.

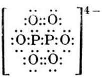
Deci acidul pirofosforos este un acid dibazic. Acidul difosforic se obţine prin condensarea a două molecule de acid ortofosforic cu eliminarea intermoleculară a unei molecule de apă. Acesta este deci un acid tetrabazic. Se observă că şi acidul hipofosforic este un acid tetrabazic. Acidul peroxodifosforic diferă de acidul difosforic printr-o grupă peroxo. Este tot un acid tetrabazic.



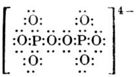
Ionul difosforos $H_2P_2O_5^{2-}$



Ionul pirofosforic $P_2O_7^{4-}$



Iodul hipofosforic $P_2O_6^{4-}$



Ionul peroxodifosforic $P_2O_8^{4-}$

Acidul difosforos sau pirofosforos. Acidul pirofosforos a fost obţinut şi studiat de S. Amat (1888—1889).

Preparare. S. Amat a preparat pirofosfitul de bariu, prin deshidratarea fosfitului acid de bariu, iar prin tratarea acestuia cu acid sulfuric diluat la 0°C a obţinut acid difosforos :

$$Ba_2P_2O_5 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + H_4P_2O_5$$

Agitînd timp de cinci ore triclorura de fosfor cu acid fosforos în curent de dioxid de carbon între 30 şi 40°C şi lăsînd în exsicator cu hidroxid de calciu şi pentaoxid de difosfor se obţine acidul cristalin (V. Auger—1903).

Proprietăţi. Acidul pirofosforos cristalizează în ace incolore delicvescente, care se topesc la 38°C şi se dizolvă în apă formînd acid fosforos. Se descompune termic în acid fosforic şi hidrogen fosforat solid. Pirofosfiţii se obţin prin încălzirea fosfiţilor în vid :

$$2MH_2PO_3 = H_2O + M_2H_2P_2O_5$$

În soluţie reacţia se deplasează în sens invers :

$$P_2O_5^{4-} + H_2O \rightleftarrows 2HPO_3^{2-}$$

Acidul hipofosforic. A fost descoperit de J. Pelletier (1792) în studiul oxidării fosforului în aer umed. A fost analizat de P. L. Dulong (1816). Th. Salzer (1877—1882) l-a preparat pur şi a preparat o serie de săruri.

Preparare. Acidul hipofosforic se formează alături de acidul fosforos şi fosforic la oxidarea lentă a fosforului alb la aer în prezenţa apei (J. Cavalier şi E. Cornec—1909) :

$$2P + 2O_2 + 2H_2O = H_4P_2O_6$$

Fosforul alb se aşază în tuburi efilate deschise la ambele capete într-o pîlnie care se află într-o atmosferă umedă deasupra unei sticle de reactivi. Soluţia se neutralizează cu hidroxid sau carbonat de sodiu sau se adaugă acetat de sodiu. Cristalizează $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$ sau $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$.

Fosforul topit se mai poate oxida cu o soluţie de azotat de argint sau de cupru. Fosforul roşu poate fi oxidat cu clorură de var, permanganat de potasiu, apă oxigenată în soluţie puternic alcalină, sau hipoclorit de sodiu :

$$2P + 4NaClO + 2H_2O = H_4P_2O_6 + 4NaCl$$

$$2P + 2NaOH + 4H_2O_2 = Na_2H_2P_2O_6 + 4H_2O$$

Se mai poate prepara din eterii săi (T. Milobedzki şi J. Walczynska—1929).

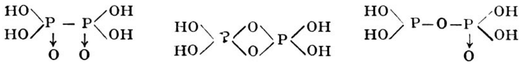
Sarea de sodiu se mai formează prin oxidarea anodică a fosfinei în mediu acid (A. Rosenheim, Meyer, I. Koppel—1910). Aceasta se trece în săruri de bariu sau plumb din care se pune în libertate acidul cu acid sulfuric diluat sau hidrogen sulfrat :

$$BaH_2P_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_4P_2O_6$$

$$PbH_2P_2O_6 + H_2S = PbS + H_4P_2O_6$$

Se filtrează precipitatele. Soluţia se concentrează în vid la 30°C. Se separă tăbliţe ortorombice delicvescente ale unui dihidrat $H_4P_2O_6 . 2H_2O$, care uscat în vid pe pentaoxid de difosfor devine anhidru.

Proprietăţi fizice şi chimice. Analizînd sarea de argint, Probst a propus formulele H_2PO_3 şi $H_4P_2O_6$. Determinări crioscopice în soluţii apoase şi spectrele Raman sînt incompatibile cu prima formulă. Faptul că acidul este diamagnetic este hotărîtor şi în favoarea formulei duble (F. Bell şi S. Sugden-1933). Cinetica monomoleculară a hidrolizei indică o formulă dublă. W. Hückel a propus o formulă cu atomi de fosfor tetracovalenţi, A. Rosenheim şi H. Zilg (1929) cu două punţi de oxigen şi P. Nylen (1936) una disimetrică, pentru a explica descompunerea hidrolitică în acid fosforos şi fosforic :



Prima pare cea mai acceptabilă şi în acord şi cu determinările de raze X. Masa moleculară evaluată din densitatea de vapori a esterului $(C_2H_5)_4P_4O_6$, arată că este vorba de o formulă dublă $H_4P_2O_6$. Acelaşi lucru este susţinut de existenţa sărurilor : $Na_4P_2O_6$, $Na_3HP_2O_6$, $Na_2H_2P_2O_6$, $NaH_3P_2O_4$. Acidul anhidru constă din cristale care se topesc la 55°C. Dihidratul se topeşte la 70°C. Cristalele acidului anhidru şi hidratul sînt stabile în absenţa aerului. S-a găsit şi un tetrahidrat. Acidul hipofosforic este un acid slab. Th. Salzer (1886) pretinde că a preparat patru feluri de săruri, deci este tetrabazic :

$$H_4P_2O_6 \rightleftarrows 4H^+ + P_2O_6^{4-}$$

Cele patru constante sînt: $K_1 = 10^{-2,2}$ $K_2 = 10^{-2,81}$, $K_3 = 10^{-7,27}$ şi $K_4 = 10^{-10,03}$. Acidul hipofosforic se descompune sub acţiunea luminii în acid metafosforic şi fosforos:

$$H_4P_2O_6 = HPO_3 + H_3PO_3$$

Sărurile sale numite hipofosfaţi sînt în general puţin solubile. Cele solubile în apă hidrolizează puternic. Posedă o acţiune reducătoare mai slabă decît acidul fosforos. Dacă se adaugă permanganat de potasiu unei soluţii sulfurice de acid hipofosforic, reducerea are loc numai la fierbere; la rece coloraţia persistă. După ce s-a redus prima cantitate, se mai poate reduce o nouă cantitate pînă cînd tot acidul hipofosforic trece în fosforic. Această comportare este în acord cu structura $(HO)_2\,OP{-}PO(OH)_2$ dedusă röntgenografic sau magnetochimic. Acţiunea reducătoare la temperatură înaltă s-ar explica prin formarea radicalilor $-PO(OH)_2$ nesaturaţi. Decolorează şi apa de brom.

La temperatură suficient de înaltă, soluţia de acid hipofosforic se descompune ca şi acidul fosforos în fosfină şi acid fosforic:

$$4H_4P_2O_6 + 4H_2O = 7H_3PO_4 + PH_3$$

Acidul azotic, fără oxizi de azot, accelerează catalitic hidroliza acidului hipofosforic. Această hidroliză are loc şi la temperatura înaltă (B. Vlaser —1934):

$$H_4P_2O_6 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_3 + H_3PO_4$$

Recunoaştere şi determinare. Sarea de sodiu a acidului hipofosforic este puţin solubilă, cea de argint este insolubilă în apă şi greu solubilă în acid azotic. Sarea de bariu este insolubilă în apă şi acid acetic iar cea de toriu este insolubilă în apă şi acizi tari. Cu carbonatul de guanidină formează un precipitat caracteristic. Hipofosfatul de toriu serveşte la separarea toriului de celelalte metale ale pămînturilor rare, fiind insolubil chiar în soluţie puternic clorhidrică:

$$Na_4P_2O_6 + Th(NO_3)_4 = ThP_2O_6 + 4NaNO_3$$

Acidul pirofosforic. Th. Clarck (1828) a descoperit sarea de sodiu a acidului pirofosforic. Acidul liber a fost descris de J. L. Gay-Lussac (1828) şi F. Stromeyer (1830). Th. Graham (1834) a arătat că derivă de la anhidrida fosforică.

Preparare. Acidul pirofosforic se prepară încălzind la roşu (240°C) fosfatul disodic, care se transformă în pirofosfat de sodiu. Acesta se trece în pirofosfat de plumb care se purifică uşor. O suspensie apoasă se descompune cu hidrogen sulfurat. După filtrare se lasă să cristalizeze:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

$$Na_4P_2O_7 + 2Pb(NO_3)_2 = Pb_2P_2O_7 + 4NaNO_3$$

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$$

O suspensie apoasă de pirofosfat de argint se tratează cu o cantitate insuficientă de acid clorhidric. După filtrarea clorurii de argint se introduce un curent de hidrogen sulfurat, se filtrează și se îndepărtează hidrogenul sulfurat prin evaporare la aer (H. Giran — 1903) :

$$Ag_4P_2O_7 + 4HCl = 4AgCl + H_4P_2O_7$$

Tratînd acidul fosforic cu oxitriclorură de fosfor la 100°C și răcind puternic lichidul siropos sau însămînțînd cu un cristal se formează acid pirofosforic :

$$5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$$

Se mai formează prin deshidratarea acidului fosforic cu oxiclorură de sulf, sau încălzind la 130°C cu un amestec echimolecular de acid fosforic sau descompunînd la cald acidul hipofosforic. Un acid puternic oarecare l-ar putea pune în libertate din sărurile sale, însă îl hidrolizează în același timp trecîndu-l în acid ortofosforic.

Proprietăți fizice. Acidul pirofosforic impur este o masă sticloasă incoloră. În stare pură formează ace microscopice care se topesc la 61°C. Este foarte delicvescent. Prin măsurători de forță electromotoare a amestecurilor apă — acid pirofosforic s-a pus în evidență hidratul $2H_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ care se topește la 26°C, cum rezultă din curba de topire din fig. 217.

Acidul pirofosforic concentrat la rece în vid, rămîne în stare de supratopire. Este greu de obținut în stare cristalină. Determinări crioscopice arată existența monomerului $H_4P_2O_7$, precum și a unor forme polimerizate $(H_4P_2O_7)_3$, $(H_4P_2O_7)_4$ și $(H_4P_2O_7)_5$.

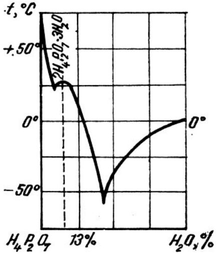
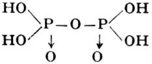
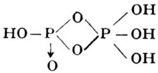


Fig. 217

Pentru structura acidului pirofosforic s-a propus o formulă simetrică :



Pentru a explica formarea sa prin încălzirea la 100°C a acidului orto și metafosforic, D. Balarew (1914—1921) a propus o formulă disimetrică :



$$H_3PO_4 + HPO_3 = H_4P_2O_7$$

Și alte reacții se pot interpreta în același sens :

$$Ag_3NaP_2O_7 = Ag_3PO_4 + NaPO_3$$

Analog, urmărindu-se prepararea clorurii acidului pirofosforic, se obţine cea a acidului ortofosforic şi un metafosfat:

$$Na_4P_2O_7 + 3PCl_5 = NaPO_3 + 4POCl_3 + 3NaCl$$

Susceptibilitatea magnetică este în acord cu prima formulare.

Proprietăţi chimice. Acidul pirofosforic este un acid tetrabazic:

$$H_4P_2O_7 \rightleftarrows H_3P_2O_7^- + H^+ \qquad pK_1 = 0,85$$

$$H_3P_2O_7^- \rightleftarrows H_2P_2O_7^{2-} + H^+ \qquad pK_2 = 2$$

$$H_2P_2O_7^{2-} \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + H^+ \qquad pK_3 = 6,7$$

$$HP_2O_7^{3-} \rightleftarrows P_2O_7^{4-} + H^+ \qquad pK_4 = 8.5$$

Din determinări de căldură de neutralizare rezultă că primele două funcţiuni sînt ale unor acizi tari, iar ultimele două ale unor acizi slabi. Aceleaşi concluzii se trag din comportarea faţă de indictorii coloraţi (G. A. Abbott şi W. C. Bray — 1909). Cu toate acestea nu se cunosc decît sărurile $M_4P_2O_7$ şi $M_2H_2P_2O_7$. Măsurînd *p*H-ul şi potenţialele de oxidoreducere, L. Malaprade (1930) nu a putut pune în evidenţă la titrarea cu hidroxid de sodiu decît treptele $Na_2H_2P_2O_7$ şi $Na_4P_2O_7$. Un studiu crioscopic al neutralizării concordă cu tretrabazicitatea acidului.

Acidul pirofosforic se dizolvă uşor în apă, soluţia avînd o reacţie puternic acidă. În apă se hidratează în acid ortofosforic după o reacţie de primul ordin favorizată de diluţie, temperatură şi acizi puternici. Hidroliza pirofosfaţilor neutri este mult mai puţin marcată decît a fosfaţilor trimetalici.

Pirofosfaţii se obţin prin calcinarea fosfaţilor secundari sau a sărurilor mixte care conţin un cation volatil (amoniu):

$$2NH_4MgPO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Pirofosfatul de magneziu serveşte la determinarea cantitativă a magneziului. Pirofosfaţii acizi sînt aproape toţi solubili în apă şi au caracter acid. Dintre cei neutri sînt solubili cei ai metalelor alcaline. Soluţia are caracter slab alcalin datorit hidrolizei.

Pirofosfaţii insolubili (Ag, Hg, Cu, Pb, Zn, Fe^{2+} şi Fe^{3+}, Cr, Mn, Mo U) se dizolvă în pirofosfaţi alcalini formînd săruri complexe (L. B. Rogers şi C. A. Reynolds — 1949). Dintre acestea se pot cita $M_8'[Fe_2(P_2O_7)_3]$, $M_6'[Fe_2(P_2O_7)_3]$ şi $M_6'[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]$. P. Pascal (1909) a izolat acidul cristalin: $H_6[Fe_2(P_2O_7)_3] \cdot 7,5\ H_2O$.

Recunoaştere şi determinare. Pirofosfatul de argint este alb, insolubil în apă şi acid acetic spre deosebire de fosfatul galben. Acidul pirofosforic nu coagulează albumina. Poate fi transformat în acid ortofosforic sau dozat ca atare. Există metode de dozare în prezenţa

acizilor orto şi metafosforici (C o u r t o i s — 1942). Caracteristică pentru acidul pirofosforic este reacţia :

$$3Na_4P_2O_7 + 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 = [Co(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3 + 12NaCl$$

Acidul peroxodifosforic. J. S c h m i d l i n şi M. M a s s i n i, în anul 1910 au descoperit acidul peroxodifosforic în reacţia dintre acidul pirofosforic şi apă oxigenată în exces :

$$H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$$

Prin electroliza acidului fosforic sau a fosfaţilor se obţine acidul peroxodifosforic sau peroxodifosfaţi. Se lucrează cu soluţii de fosfaţi de potasiu, amoniu sau rubidiu în prezenţa fluorurilor corespunzătoare cu anod de platină. Pentru a evita o reducere catodică a peroxodifosfatului se adaugă puţin cromat de potasiu (F. F i c h t e r şi A. R. Y. M i r ó—1919). Reacţiile care au loc sînt :

$$\text{Anod}: \quad 2K_2PO_4^- = K_4P_2O_8 + 2e$$

$$\text{Catod}: \quad 2H^+ + 2e = H_2$$

Prin analogie cu acidul peroxodisulfuric s-a propus formula : $(HO)_2\,OP—$ $—O—O—PO\,(OH)_2$. Acidul ca şi sărurile sînt puţin stabile şi hidrolizează uşor :

$$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4$$

Soluţiile apoase ale sărurilor oxidează în soluţie acidă manganul divalent la permanganat, pun încet iod în libertate din soluţii acide de iodură de potasiu, oxidează anilina la nitrozo şi nitrobenzen :

$$H_4P_2O_8 + 2KI + 2H_2O = 2H_3PO_4 + I_2 + 2KOH$$

Acţiunea oxidantă este mai lentă decît a peroxomonofosfaţilor. Soluţia alcalină de peroxodifosfat oxidează soluţiile sărurilor de mangan, cobalt, nichel, plumb la oxizi superiori. Sărurile de fier (II) sînt oxidate la rece. Nu prezintă reacţiile apei oxigenate (cu acidul cromic, acidul permanganic sau titanic).

COMBINAŢIILE FOSFORULUI CU SULFUL

Studiul combinaţiilor fosforului cu sulful a fost făcut de A. S t o c k şi colaboratorii săi. Topind sulful cu fosforul roşu (ca reacţia să nu fie violentă) în atmosferă de dioxid de carbon şi în anumite raporturi stoechiometrice se obţin mai multe sulfuri. Fosforul formează cu sulful, sulfuri : P_4S_3, P_4S_7, P_4S_{10} ; tioacizi H_3PS_3, $H_4P_2S_6$, H_3PS_4, $H_4P_2S_7$, tiohalogenuri PSF_3, $PSCl_3$, $PSBr_3$, pentru a nu indica decît compuşii cei mai

tipici. Sulfurile fosforului sînt stabile la temperatura obişnuită şi la aer uscat (tabelul 101). Ele se pot obţine în stare pură prin recristalizare din dizolvanţi sau din topiturile lor. La ridicarea temperaturii în prezenţa aerului se aprind.

Tabelul 101. **Proprietăţile fizice ale sulfurilor fosforului**

Proprietăţile	P_4S_3	P_4S_5	P_4S_7	P_4S_{10}
Punctul de topire, °C	171—172,5	170—220	305—310	286—290
Punctul de fierbere, °C	407—408	—	523	513—515
Densitatea la 17 °C	2,03	2,17 (25 °C)	2,19	2,09
Culoarea solidului	galben	galben	alb	galben
Solubilitatea în CS_2 la 17 °C, g/100 g	100	~10	0,029	0,222

Hidrolizează uşor. Sînt atacate uşor de acizi şi baze.

Sulfurile fosforului. Reacţia între sulf şi fosfor a fost observată de A. S. Marggraff (1740) apoi de J. Pelletier (1790), şi A. Kékulé (1854.) J. J. Berzelius (1843) a făcut studii sistematice şi mai ales A. Stock şi colaboratorii (1908—1910). După L. Delachaux (1927) sulfurile se obţin prin reacţia:

$$2PH_3 + nS = 3H_2S + P_2S_{n-3}$$

Trisulfura de tetrafosfor P_4S_3. A fost descoperită de J. Lemoine (1864). Se prepară din fosfor alb sau roşu cu sulf încălzite într-o retortă pe baie de nisip la 150—160°C:

$$4P + 3S = P_4S_3$$

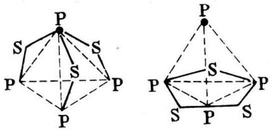
Fosforul roşu se separă prin dizolvarea masei răcite în disulfură de carbon şi prin evaporare. Toate perfecţionările ulterioare se referă la moderarea violenţei reacţiei şi la purificarea compusului (A. Stock şi M. Rudolph — 1910, A. C. Vournasos — 1912). În acest scop se utilizează fosfor roşu, atmosferă de dioxid de carbon şi recristalizări din disulfură de carbon. Trisulfura de tetrafosfor se mai formează din fosfină şi clorură de tionil sau de pirosulfuril $S_2O_5Cl_2$:

$$4PH_3 + 3SOCl_2 = P_4S_3 + 6HCl + 3H_2O$$

Trisulfura de tetrafosfor este un corp solid, galben pal, care cristalizează în sistemul ortorombic. Are densitatea $d_{17°C} = 2{,}03$. Se topeşte la 171—174,5°C şi fierbe la 407—408°C. Distilă la presiune normală în dioxid de carbon. Se disociază abia la 1000°C. Se dizolvă în disulfură de carbon, benzen şi toluen.

Prin difracţie de electroni s-a stabilit o structură tetraedrică a atomilor de fosfor. Atomii de sulf leagă atomii de fosfor ai bazei triunghiulare

sau într-o altă formă ale celor trei muchii concurente în vîrful tetraedrului:



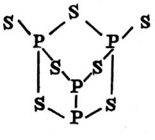
Clorul și bromul o descompun, iar cu iodul formează compusul $P_4S_3I_2$. Se oxidează la încălzire și se aprinde peste 100°C. Devine fosforescentă la 70°C în oxigen cu presiune între 322 și 389 mm Hg. Reacționează cu sulful, formînd un amestec de sulfuri. Reacționează cu sulful sub influența luminii și a urmelor de iod spre a forma pentasulfura. Reacționează cu fosforul. Acidul azotic, hidroxizii metalelor alcaline, sulfurile o atacă și o descompun.

Trisulfura de tetrafosfor servește la fabricarea altor sulfuri. Se utilizează la fabricarea chibriturilor fără pastă de frecat specială, compuse din trisulfură de tetrafosfor și clorat de potasiu (H. Sévène și E. D. Cahen — 1879).

Heptasulfura de tetrafosfor P_4S_7. A fost descoperită de J. Mai în anul 1891 și studiată de J. Mai și A. Stock. Se prepară din trisulfură de tetrafosfor cu sulf în benzen sau disulfură de carbon cînd se formează P_4S_7 și P_4S_{10}. Se separă pe baza insolubilității ei în disulfură de carbon.

Heptasulfura de tetrafosfor P_4S_7 este un compus solid, galben clar, aproape incolor, care cristalizează în prisme monoclinice. Se topește între 305 și 310°C începînd să se disocieze. Fierbe la 525°C. Densitatea de vapori corespunde aproape formulei P_4S_7.

Heptasulfura de tetrafosfor are o structură care derivă dintr-un tetraedru de atomi de fosfor legați de atomi de sulf:



Distilă la presiunea ordinară în atmosferă carbonică, fără descompunere.

Aerul umed o descompune cu formare de hidrogen sulfurat. Apa o descompune cu formare de fosfină și hidrogen. Se dizolvă în hidroxizi alcalini. Este mai reacționabilă cu apa decît toate celelalte sulfuri.

Pentasulfura de difosfor P_2S_5. A fost descoperită și studiată de J. J. B e r z e l i u s în anul 1843. Se obține direct din sulf și fosfor roșu în raporturi indicate, purificînd produsul prin distilare în anhidridă carbonică sau încălzind la roșu elementele în raport stoechiometric și reluînd masa cu disulfură de carbon la fierbere din care cristalizează pentasulfura de difosfor. Se mai obține încălzind la 210°C o soluție de fosfor și sulf în disulfură de carbon care conține mici cantități de iod. Lumina favorizează reacția. Pentasulfura este greu solubilă în disulfură de carbon.

Pentasulfura de difosfor este un corp solid galben, care cristalizează în două forme, una puțin solubilă în disulfură de carbon de culoare verde cu punct de topire 275°C și cealaltă mai solubilă, cu punct de topire 255°C și culoare galbenă. Punctul de transformare este —100°C. Forma solubilă are masa moleculară cuprinse între P_2S_5 și P_4S_{10}, cea insolubilă este triclinică și corespunde formulei P_4S_{10}. Densitatea de vapori corespunde formulei P_2S_5. Prin răcire se transformă în dimer.

Pentasulfura de difosfor este atacată de brom. În prezența aerului degajă hidrogen sulfurat. Apa o descompune :

$$P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S$$

Cu amoniacul gazos se formează $P_2S_5 \cdot 6NH_3$, iar cu cel lichid la —20°C se formează $P_2S_5 \cdot 7NH_3$. Reacționează cu pentaclorura de fosfor formînd tiotriclorură de fosfor :

$$P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$$

Cu sufurile metalice formează sulfosăruri. Din reacția între pentasulfura de difosfor și hidroxid alcalin, precipitînd ulterior cu alcool, se obțin după temperatură soluții de mono- di- și tritiofosfați : M'_2PSO_3, $M'_2PS_2O_2$ și M'_2PS_3O. În chimia organică se utilizează ca agent sulfurat. Produsul între pentasulfură și fenol este utilizat în metalurgie și mineralogie ca agent de flotație (D. W i l l i a m s — 1927). Cu alcoolii ROH formează un diester al acidului tionotiofosforic, care prin hidroliză cu o bază formează săruri ale metalelor alcaline utilizate ca agenți de flotație, acceleratori de vulcanizare sau inhibitori ai atacului cu acizi sau oxidării uleiurilor la aer :

$$P_2S_5 + 4ROH = 2SP\begin{array}{l} \diagup SH \\ \diagdown (OR)_2 \end{array} + H_2S$$

A c i z i i t i o f o s f o r i c i. Se cunosc săruri de la acidul tritiofosforos H_3PS_3. L. F e r r a n d (1896) le-a preparat în stare cristalină încălzind metalul (Cu, Fe, Ag, Ni, Cr, Zn, Hg, Al) cu fosfor și sulf. Din trisulfură de tetrafosfor sau heptasulfură de tetrafosfor și sulfură de sodiu se obține Na_3PS_3. Analog se obțin sărurile de potasiu, amoniu, bariu (F. E p h r a i m și R. S t e i n — 1911).

Acidul tionotritiofosforic H_3PS_4 se cunoaşte ca săruri rezultate din acţiunea pentasulfurii de difosfor asupra clorurilor sau sulfurilor metalice $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$. Apa descompune aceşti acizi în acid fosforic şi hidrogen sulfurat.

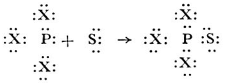
Săruri ale acidului tritionotetratiopirofosforic $H_4P_2S_7$ se obţin din elemente în proporţii convenabile în tub închis sau din pentasulfură de difosfor şi sulfură sau hidrosulfură de sodiu.

Tiohalogenuri ale fosforului. Se cunosc combinaţiile PSF_3, $PSCl_3$, $PSBr_3$, cîteva tiohalogenuri mixte (tabelul 102) şi chiar compuşi ai fosforului cu sulf şi oxigen.

Tabelul 102. **Proprietăţile fizice ale tiohalogenurilor fosforului**

Combinaţia	Punctul de topire, °C	Punctul de fierbere, °C	Starea de agregare	Culoarea
PSF_3	− 52,3	148,8	gaz	incolor
$PSCl_3$	125	− 35	lichid	incolor
$PSBr_3$	206	37		
$PSCl_2F$	64,7	− 96		
$PSClF_2$	6,3	155,2		

Tiohalogenurile fosforului au structuri asemănătoare oxihalogenurilor. Se pot considera că provin din trihalogenuri la care se adiţionează un atom de sulf la dubletul neparticipant al fosforului:



Sulful se combină violent cu trioxidul de difosfor la 160°C formînd cristale delicvescente de $P_4O_6S_4$ care se topesc la 102°C. Tetratiohexaoxidul de tetrafosfor reacţionează cu apa:

$$P_4O_6S_4 + 6H_2O = 4HPO_3 + 4H_2S$$

Acest oxid are structura pentaoxidului de difosfor.

Tiotrifluorura de fosfor PSF_3. T. E. Thorpe şi J. W. Rodger (1889) a preparat tiotrifluorura de fosfor prin acţiunea fluorurii de arsen, bismut sau plumb asupra pentasulfurii de difosfor în atmosferă de azot la o temperatură sub 250°C:

$$2AsF_3 + P_2S_5 = 2PSF_3 + As_2S_3$$

$$P_4S_{10} + 6PbF_2 = 6PbS + 4PSF_3$$

Este un gaz incolor, cu miros neplăcut care fierbe la −52,8°C şi se solidifică la −148,8°C. Are o structură tetraedrică neregulată. Se aprinde spontan

la aer. Se descompune cu apa și hidroxizii (S. A. Voznesenski — 1938):

$$PSF_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + H_2S + 3HF$$

$$PSF_3 + 6NaOH = Na_3PSO_3 + 3NaF + 3H_3O$$

Tiotriclorura de fosfor $PSCl_3$. A fost descoperită de G. S. Serullas (1829). Se obține trecînd un curent uscat de hidrogen sulfurat în pentaclorură de fosfor dizolvată în disulfură de carbon sau dizolvînd pentaclorura în hidrogen sulfurat lichid:

$$H_2S + PCl_5 = PSCl_3 + 2HCl$$

Se amestecă încet pulbere de trisulfură de antimoniu cu pentaclorură de fosfor. Se agită și se distilă amestecul solid. Ceea ce trece între 120 și 130°C, este tiotriclorură de fosfor:

$$3PCl_5 + Sb_2S_3 = 2SbCl_3 + 3PSCl_3$$

Remo de Fazi (1938) a sintetizat-o din tetraclorură de carbon și pentasulfură de difosfor anhidre, în tub închis, la 180—200°C:

$$3CCl_4 + 2P_2S_5 = 3CS_2 + 4PSCl_3$$

Se mai formează prin acțiunea fosforului asupra monoclorurii de sulf, a sulfului asupra triclorurii de fosfor, prin reacția clorurii de tionil cu fosfină, prin reacția pentaclorurii de fosfor cu disulfură de carbon, hidrogen sulfurat sau pentasulfură de difosfor:

$$P_4S_{10} + 6PCl_5 = 10PSCl_3$$

Tiotriclorura de fosfor este un lichid incolor, cu miros iritant, care fierbe la 124°C și se solidifică la —35°C. Are densitatea 1,631. Masa moleculară determinată crioscopic în benzen indică formula $PSCl_3$. Din momentul electric și spectrul Raman rezultă aceeași structură ca și pentru oxitriclorura de fosfor.

Este solubilă în disulfură de carbon. Posedă constanta dielectrică 5,8 la 21,5°C. Cu hidroxizii alcalini formează Na_3PO_3S. Hidrolizează cu apa:

$$PSCl_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + 3HCl + H_2S$$

Cu alcoolații de sodiu formează trieteri tiofosforici $PS(OR)_3$ care formează combinații complexe cu sărurile de cupru, mercur, fier, taliu, plumb etc.

Tiotribromura de fosfor $PSBr_3$. J. H. Gladstone (1849) a preparat triotribromura de fosfor. Se amestecă părți egale de sulf și fosfor în disulfură de carbon, care se tratează cu brom. Se evaporă dizolvantul și se distilă în atmosferă de dioxid de carbon. Se separă cristale galbene ce se topesc la 37,8°C. Lichidul fierbe la 206°C.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU SELENUL

Combinaţiile fosforului cu selenul au fost observate de J. J. Berzelius (1846) şi studiate de E. Hahn (1864), J. Meyer (1912—1913) şi J. Mai (1926).

Triselenura de tetrafosfor P_4Se_3. Se prepară din fosfor alb în disulfură de carbon la care se adaugă selen în tetralină în curent de dioxid de carbon. Se evaporă dizolvantul şi se aduce la fierbere tetralina. Se extrage triselenura de tetrafosfor cu disulfură de carbon sau eter de petrol.

Se prezintă sub formă de cristale galbene. Prezintă fosforescenţă la 280°C. În disulfură de carbon reacţionează cu iodul formînd $P_4S_3I_2$ (J. Mai — 1927).

Pentaselenura de difosfor P_2Se_5. E. Hahn (1864) a descoperit pentaselenura de difosfor încălzind selenul în proporţii stoechiometrice cu fosfor alb. Se poate folosi şi fosfor roşu. Se mai formează şi în reacţia :

$$5H_2Se + 2POCl_3 = P_2Se_5 + 2H_2O + 6HCl$$

Este un compus solid roşu-brun. Se dizolvă în tetraclorură de carbon din care se cristalizează ca ace negre. Arde la încălzire şi este descompusă de apă :

$$8H_2O + P_2Se_5 = 2H_3PO_4 + 5H_2Se$$

Formează selenofosfaţi cu hidroxizii, selenuri duble cu selenurile metalice. Selenofosfaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase se obţin în soluţie prin reacţia :

$$P_2Se_5 + 3SeM_2 = 2M_3PSe_4$$

Tricloroselenura de fosfor $PSeCl_3$. Se obţine după A. Baudrimont (1864) prin reacţia :

$$SeCl_4 + PCl_5 = PSeCl_3 + 3Cl_2$$

Este un corp galben care se vaporizează la 220°C. Fumegă la aer umed.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU AZOTUL

Triclorura de fosfor reacţionează uşor cu amoniacul. La temperatură joasă se formează triamidura sau triamida fosforoasă :

$$PCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + P(NH_2)_3$$

Triamida fosforoasă se transformă peste —25°C în imido-amidură $HN = P - NH_2$ apoi în imidură $P_2(NH)_3$ stabilă pînă la 100°C.

$$P(NH_2)_3 = NH_3 + HN = P - NH_2$$

$$2HN = P - NH_2 = NH_3 + P_2(NH)_3$$

Încălzită în vid pînă la 450°C, imidura $P_2(NH)_3$ pierde hidrogenul şi se transformă în hexaazotură de tetrafosfor :

$$2P_2(NH)_3 = P_4N_6 + 3H_2$$

La o temperatură şi mai înaltă (750°C) azotura se descompune formînd monoazotura de fosfor PN, numită şi nitril fosforos :

$$2P_4N_5 = N_2 + 8PN$$

Prin acţiunea amoniacului lichid asupra pentaclorurii de fosfor se formează pentaamidura de fosfor, care la 0°C se transformă în diamidonitrilfosforic :

$$PCl_5 + 10NH_3 = 5NH_4Cl + P(NH_2)_5$$

$$P(NH_2)_5 = 2NH_3 + NP(NH_2)_2$$

Ultimul compus se descompune la 400°C în vid, transformîndu-se în fosfam sau imidonitrilul fosforic :

$$NP(NH_2)_2 = NH_3 + N{\equiv}P{=}NH$$

Acesta încălzit la 450°C se transformă în pentaazotură de trifosfor :

$$3N{\equiv}P{=}NH = NH_3 + P_3N_5$$

Prin acţiunea amoniacului asupra oxitriclorurii de fosfor se formează triamida fosforică sau oxitriamida :

$$POCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + O = P(NH_2)_3$$

Oxitriamida încălzită formează amido-imidură sau fosfamidă, care încălzită la 350°C se transformă în oxid de fosfonitril, o pulbere albă, amorfă insolubilă în toţi dizolvanţii :

$$O{=}P(NH_2)_3 = NH_3 + O = P\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$$

$$O = P\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} = NH_3 + O{=}P{\equiv}N$$

Prin acţiunea clorului uscat între 500 şi 700°C asupra diferitelor azoturi de fosfor se obţine clorura de fosfornitril :

$$(P_3N_5)_n + 3nCl_2 = n(PNCl_2)_3 + nH_2$$

$$3(P_4N_6)_n + 12nCl_2 = 4n(PNCl_2)_3 + 3nN_2$$

Hidroliza clorurilor de fosfornitril dă naştere la acizi cu acelaşi grad de polimerizare ca şi clorura de fosfornitril de la care derivă. Aceştia pot fi

considerați ca acizi metafosfinici $\left(N\equiv P\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right)_n$ sau ca acizi imido-metafosfinici $\left[NH=P\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\right]_n$. Tetramerul $[NP(OH)_2]_4$ este foarte stabil.
Hidroliza lor în mediu acid conduce la acid fosforic, iar în mediu alcalin la acid metafosforic:

$$\left[N\equiv P\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right]_n + 2nH_2O = nNH_3 + nH_3PO_4$$

Se cunosc de asemenea compuși cu fosfor, azot, hidrogen și sulf. Aceștia sînt derivați amidici, imidici și nitrilici. Astfel se cunoaște tionofosfor-triamida $S=P(NH_2)_3$, acidul imidotritiofosforic $HN=P(SH)_3$, nitrilul tionometafosforic $N\equiv P=S$, sarea de amoniu a acidului nitrilo-ditioortofosforic $N\equiv P(SNH_4)_2$ etc. Se cunosc compuși care conțin și alte elemente, cianura de fosfor $P(CN)_3$, cianatul de fosfor $P(CNO)_3$ etc.

Azotura de fosfor PN. A fost sintetizată de W. Moldenhauer (1926) prin acțiunea efluviilor electrice asupra unui amestec de azot și vapori de fosfor. H. Moureau și G. Wetroff (1938) a realizat sinteza din elementele în tub închis încălzit la 1500—1800°C:

$$P_4 = 2P_2$$

$$P_2 + N_2 = 2PN \qquad xPN = (PN)_x$$

Această azotură este un corp solid care se prezintă în două forme: una roșie și alta galbenă. Este insolubilă în toți dizolvanții cunoscuți. Este puternic polimerizată. Se descompune termic. Hidrolizează la cald și sub presiune formînd fosfit de amoniu:

$$PN + 3H_2O = NH_4H_2PO_3$$

Hexaazotura de tetrafosfor P_4N_6. Fosfortriamida se descompune termic în triimidură de difosfor (C. Hugot — 1905):

$$2P(NH_2)_3 = 3NH_3 + P_2(NH)_3$$

Această imidură se mai obține în produșii de reacție dintre amoniac și triclorură de fosfor. Imidura se descompune termic producînd hexaazotură de tetrafosfor. Aceasta este un corp alb, solubil în apă și inflamabil spontan. Hidrolizează cu vaporii de apă sub presiune formînd fosfat monoamoniacal și diamoniacal, fosfit de amoniu și hidrogen.

Pentaazotura de trifosfor P_3N_5. A fost obținută în stare pură de W. Schenk și colaboratorii (1906). Se obține prin descompunerea acidului imidotiofosforic sau nitrilotiofosfatului de amoniu. De asemenea se poate

obţine prin descompunerea fosforului în vid la 400°C, sau a azoturii de aluminiu asupra pentaclorurii de fosfor sau a amoniacului anhidru asupra pentasulfurii de trifosfor (A. Stock şi H. Gruneberg — 1907):

$$3PCl_5 + 5AlN \overset{>200°C}{=} P_3N_5 + 5AlCl_3$$

$$3P_4S_5 + 20NH_3 = 4P_3N_5 + 15H_2S + 15H_2$$

Produsul ultimei reacţii se încălzeşte în curent de amoniac uscat şi apoi în curent de hidrogen la 850°C. Pentaazotura de trifosfor P_3N_5 încălzită în vid la 710°C se transformă în monoazotură:

$$P_3N_5 = N_2 + 3PN$$

Este un corp solid, alb, insolubil în dizolvanţii cunoscuţi. Reacţionează cu clorul la cald producînd diclorură de fosfornitril $(PNCl_2)_3$. Prin acţiunea apei sub presiune la 200°C se obţine fosfat de mono şi diamoniu:

$$(P_3N_5)_n + 12nH_2O = n(NH_4)H_2PO_4 + 2n(NH_4)_2HPO_4$$

Azida de fosfornitril se obţine prin reacţia între diclorura de fosfornitril şi azida de sodiu în acetonă:

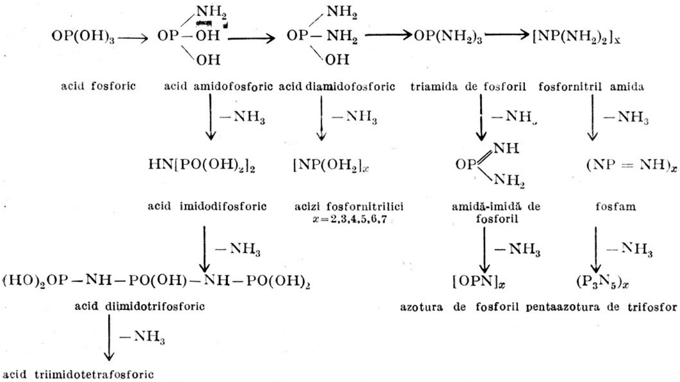
$$(PNCl_2)_3 + 6NaN_3 = 6NaCl + [PN(N_3)_2]_3$$

Fosfamul sau imidoazotura de fosfor PN_2H. Fosfamul a fost descoperit de H. Davy (1811) şi studiat de V. Rose (1832 — 1833). Ch. Fr. Gerhardt (1846) a arătat că conţine hidrogen. Se prepară din amoniac şi pentaclorură de fosfor. Sinteza se realizează termic, în dizolvanţi organici sau amoniac lichid. Se mai prepară din diclorură de fosfornitril $(PNCl_2)_3$ şi amoniac. Ambele reacţii sînt complexe şi produsul final este fosfamul (H. Moureau şi P. Rocquet — 1936).

Fosfamul este o pulbere albă, uşoară, insolubilă în apă, alcool şi eter. Nu a putut fi topită nici volatilizată. La temperatură înaltă se descompune în amoniac şi pentaazotură de trifosfor. La cald apa îl descompune:

$$PN_2H + 4H_2O = (NH_4)_2HPO_4$$

Calcinat la aer formează anhidridă fosforică. Cu metalele la cald formează fosfuri. Cu oxid de argint reacţionează dînd azot liber şi azot sub forma unei combinaţii în proporţii egale, ceea ce concordă cu formula $N \equiv P = NH$. Relaţiile dintre unii compuşi ai fosforului cu amoniacul se pot observa în schema următoare (L. F. Audrieth şi O. F. Hill — 1948):



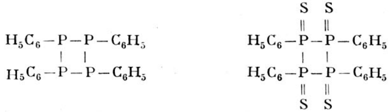
COMBINAȚIILE CICLICE ALE FOSFORULUI

Există compuși ciclici ai fosforului în care ciclul este format numai din atomi de fosfor, adică homocicluri și compuși heterociclici care conțin în ciclu și alți atomi decît cei de fosfor.

Fosforul prezintă tendință mai redusă de a forma catene în care să se lege de el însuși (A. B. Burg, J. F. Nixon — 1964):

$$2(CF_3)_2PI + CF_3PH_2 + 2(CH_3)_3N = (CF_3)_2P-P(CF_3)-P(CF_3)_2 + 2(CH_4)_3NHI$$

Homocicluri cu fosfor. Condensînd diclorofenilfosfina cu monofenilfosfina în soluție eterică, W. Kuchen și A. Buchwald (1958) au obținut tetrafenilciclotetrafosfină. Aceasta prin bromurare formează compusul $C_6H_5PBr_2$ și adiționează sulf:



Diclorofenilfosfina reacționează cu sodiul sau litiul:

$$C_6H_5PCl_2 + Li \longrightarrow C_6H_5PClLi \longrightarrow (C_6H_5P)_4 \longrightarrow (C_6H_5PLi)_2 \longrightarrow C_6H_5PLi_2$$

W. Mahler și A. B. Burg (1957—1958) prin descompunerea termică a tetratrifluorometildifosfinei $P_2(CF_3)_4$, di-trifluorometilfosfinei $(CF_3)_2PH$

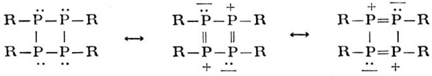
sau tratînd diiodotrifluorometilfosfina CF_3PI_2 cu mercur au obţinut tetratrifluorometilciclotetrafosfina $(CF_3P)_4$ şi pentatrifluorometilciclopentafosfina $(CF_3P)_5$:



Un pentaciclu s-a obţinut în reacţia (S. E. F r a z i c o, R. P. N i e l s e n H. H. S i s l e r — 1964) :

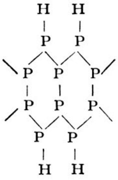
$$5\,CH_3PF_2 \xrightarrow{t°C} (CH_3P)_5 + 5F_2$$

Structura ciclică a fost dovedită chimic, röntgenografic şi prin rezonanţă magnetică nucleară. S-a admis (W. M a h l e r şi A. B. B u r g — 1957, 1958) că ciclul celor patru atomi de fosfor din ciclotetrafosfine ar fi stabilizat prin legături $p\pi - d\pi$, adică prin legături ce se stabilesc între perechile de electroni neparticipanţi şi orbitalii $3d$ ai atomilor de fosfor şi care implică o delocalizare avansată a electronilor în aceşti compuşi. Aceasta atrage după sine contribuţia unor structuri de tipul :



Proprietăţile fizice ale acestor substanţe s-au interpretat în sensul existenţei a doi izomeri, unul plan şi altul unghiular (N. R. A m s t e r, N. B. C o l t h u p, W. H e n d e r s o n — 1963).

Hidrura de fosfor solidă ar consta din cicluri hexagonale de fosfor legate printr-o latură (E. W i b e r g, G. M ü l l e r S c h i e d m e y e r — 1959) :

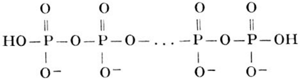


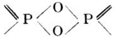
Cicluri alternante cu fosfor şi oxigen. Polimerii acidului metafosforic se formează admiţînd că acidul fosforic poate elimina apă intermolecular realizîndu-se tetraedre PO_4 care se pot lega ciclic, liniar, cu catene ramificate, reţele policiclice etc. Se formează fosfaţi condensaţi.

E. Thilo (1956) consideră fosfaţii construiţi analog silicaţilor, cu fosfor tetracoordinat legat de un oxigen cu dublă legătură. Acest oxigen nu poate forma o punte între doi atomi de fosfor. Aceste combinaţii se formează prin condensare intermoleculară cu eliminare de apă (J. R. Van Wazer şi E. J. Griffith—1956).

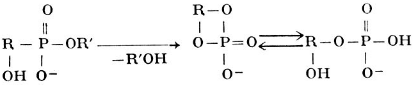
Există metafosfaţi condensaţi $(HPO_3)_x$ cu structură ciclică, polifosfaţi cu compoziţie generală $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ sau $M_nH_2P_nO_{3n+1}$ şi fosfaţi cu structură în reţea. Din a doua categorie fac parte sarea Maddrell şi Graham, ambele de compoziţie $(NaPO_3)_x$ şi sarea Kurrol $(KPO_3)_x$, toate cu structură macromoleculară. Din a treia categorie fac parte izometafosfaţii, ultrafosfaţii cu structuri ciclice şi catene unite între ele, varietăţi de oxizi de fosfor.

Acidul monometafosforic nu există liber şi nici sub formă de esteri sau săruri. Există polimeri ai acestora, deoarece fosforul tinde să-şi completeze numărul de coordinaţie la patru. F. R. Beam şi S. J. Kiehl (1927), P. Pascal (1923), R. Maddrell (1847) au descris prepararea unor metafosfaţi. R. Maddrell a preparat sarea $(NaPO_3)_x$ încălzind azotat de sodiu cu acid fosforic siropos în raportul 2 : 1. Sarea lui Pascal considerată de el monometafosfat coagulează albumina, ceea ce indică un polimer. Aceasta rezultă şi din determinări crioscopice. P. Nylén (1936) a arătat că este un produs neunitar. Sarea lui Maddrell este un polimer aşa cum rezultă din insolubilitatea ei. E. Thilo o consideră ca un polifosfat liniar :

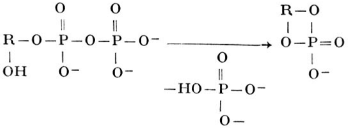


Se apreciază că acidul dimetafosforic cu un ciclu tetraatomic  nu poate exista din cauza unor impedimente sterice şi a respingerii puternice cuolombiene între cele două tetraedre PO_4. Au fost descrişi dimetafosfaţi de T. Fleitmann (1849), P. Pascal (1933) şi A. Travers (1934). F. Warschauer (1903) a arătat că dimetafosfaţii lui Fleitmann sînt de fapt tetrametafosfaţi. E. Thilo şi H. Seeman (1951) au demonstrat pe baza unor date analitice, rőtgenografice şi crioscopice că nici unul din dimetafosfaţii descrişi în literatură nu pot fi consideraţi ca atare.

Esterii unor fosfaţi şi pirofosfaţi formează cicluri intramoleculare care au o importanţă biologică deosebită :



La fel pot cicliza unii pirofosfaţi şi polifosfaţi (H. G. K h o r a n a—1961) :

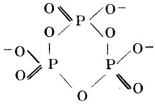


Acidul trimetafosforic $H_3P_3O_9$ există atît ca atare cît şi ca săruri, esteri sau derivaţi. Acidul trimetafosforic liber a fost obţinut de K. K a r b e şi G. J a n d e r (1942) din trimetafosfat de plumb cu hidrogen sulfurat :

$$Pb_3(P_3O_9)_2 + 3H_2S = 3PbS + 2(H_3P_3O_9)$$

Prin titrare conductometrică sau potenţiometrică a acidului liber se găseşte un singur salt brusc de potenţial, ceea ce arată că acidul trimetafosforic este un acid foarte tare, cu constante de disociere foarte apropiate. El se disociază simultan, adică are loc o „disociaţie unică", ceea ce face să se comporte ca un acid monobazic tare. Acest acid a mai fost obţinut prin schimb ionic pe o răşină sintetică (A. S i m o n şi E. S t e g e r—1955).

Trimetafosfaţii sînt stabili datorită unui ciclu fără tensiune hexaatomic :



Trimetafosfatul de sodiu a fost preparat de T. F l e i t m a n n şi R. K e n n e b e r g (1848), prin încălzirea fosfatului de sodiu şi amoniu $NaNH_4HPO_4$ şi răcire lentă. G. G. L i n d b o o m (1875) l-a obţinut din nou şi i-a intuit structura ciclică care a fost propusă de W. D. T r e a d w e l l şi F. L e u t w y l e r (1938). G. K n o r r e (1900) a obţinut trimetafosfat pur prin descompunerea ortofosfatului primar de sodiu NaH_2PO_4. El a arătat că şi în reacţia lui A. J a m i e s o n (1842) se obţine trimetafosfat :

$$Na_4P_2O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2NaPO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Pentru obţinerea unui compus pur trebuie respectate condiţii stricte de lucru (E. T h i l o şi R. R ä t z—1950).

De la acidul trimetafosforic se cunosc săruri de argint, plumb, bariu, stronţiu, magneziu, cobalt, nichel, potasiu, amoniu, simple sau duble.

Ele au fost formulate pe baza criteriului sării duble care porneşte de la constatarea că singura sare dublă de bariu şi sodiu care s-a putut prepara conţine raportul Ba : Na = 1 : 1. Deci sarea dublă conţine

trei atomi de fosfor. În consecință, pe baza criteriului sării duble aceste săruri se formulează ca $BaNaP_3O_9$, $NaCaP_3O_9 \cdot 3H_2O$, $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$ etc. Determinarea masei moleculare a trimetafosfaților prin măsurători crioscopice a fost interpretată eronat pînă cînd A. W i e s l e r (1901) din măsurători de conductibilitate, folosind regula Ostwald-Walden a găsit că sarcina anionului este trei și deci aceștia sînt trimetafosfați. Ulterior P. N y l é n (1936) a arătat că și măsurătorile crioscopice concordă cu această concluzie.

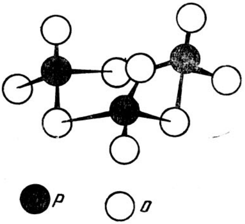
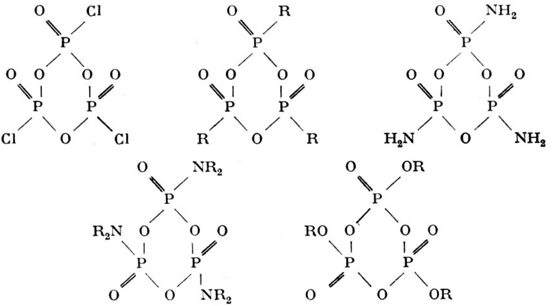


Fig. 218

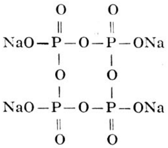
Un studiu röntgenografic al trimetafosfatului de sodiu (G. C a g l i o t t i, P. G i a c o m e l l o și V. B i a n c h i — 1942) a arătat că ionul $P_3O_9^{3-}$ are o structură ciclică de simetrie C_{3v}, adică un ciclu hexagonal neplan de formă scaun (fig. 218). E. S t e g e r și A. S i m o n (1954) sînt de părere, pe baza spectrelor de vibrație că în soluție apoasă ciclul este plan cu simetria D_{3h}, iar în stare solidă ciclul este neplan cu simetria C_{3v}. Structura ciclică este susținută și de spectrele de rezonanță magnetică nucleară (J. R. V a n W a l z e r și C. F. C a l l i s—1955).

Se cunosc derivați ai acidului trimetafosforic. Grupele OH se pot înlocui cu clor obținîndu-se clorura de trimetafosforil $Cl_3P_3O_6$ care reacționează cu derivații organo-magnezieni, cu amine, amoniac, hidrazină, hidrazine substituite formînd produși de tipul $(RPO_2)_3$, amide substituite, hidrazide ale acidului trimetafosforic. Cu alcoolații și tioalcoolații formează esteri și tioesteri trimetafosforici :



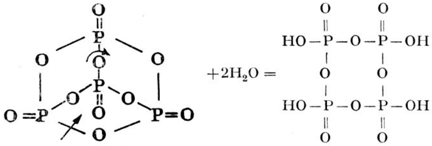
Încălzind oxizii unor metale grele (Pb, Bi, Cd) cu exces de acid fosforic, T. F l e i t m a n n (1849) a obținut tetrametafosfați pe care i-a considerat

greşit dimetafosfaţi. A. Glatzel (1880) a studiat această reacţie obţinînd două feluri de săruri care se ştie astăzi că sînt tetrametafosfaţi (răcire lentă) şi metafosfaţii sticloşi (răcire rapidă). Pe criteriul sării duble A. Glatzel a considerat sărurile sale tetrametafosfaţi şi le-a formulat ciclic. F. Warschauer (1903) aplicînd regula Walden-Ostwald a arătat că „dimetafosfaţii" lui T. Fleitmann sînt tetrametafosfaţi. P. Bonnemann (1937) a dovedit conductometric, crioscopic şi röntgenografic existenţa tetrametafosfatului de sodiu. W. D. Treadwell şi F. Leutwyler (1938) au propus o structură ciclică pentru tetrametafosfatul de sodiu:



E. Thilo şi I. Grunze (1957) au arătat că la dehidratarea ortofosfaţilor monosubtituiţi cu cationi de mărime mijlocie se formează tetrametafosfaţi, pe cînd a celor cu cationi mici şi mari se formează polifosfaţi liniari macromoleculari ceea ce le-a permis să prepare mulţi tetrametafosfaţi (Cu, Mg, Co, Fe, Cd, Al).

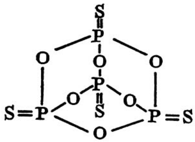
N. Hodakov (1944) a arătat că acidul tetrametafosforic se obţine în reacţia de hidroliză:



J. R. Van Wazer şi K. A. Holst (1950) l-au separat cu ajutorul răşinii Amberlit IR-100H. S-a studiat hidroliza tetrametafosfatului de sodiu (care nu se limitează la ruperea ciclului cu formare de tetrapolifosfat) şi stabilitatea termică a tetrametafosfaţilor. Studii rötgenografice şi spectroscopice, Raman sau în infraroşu confirmă structura ciclică de opt atomi, însă simetria ciclului depinde de faptul dacă compusul este solid, sau în soluţie şi de natura cationului.

Existenţa penta şi hexametafosfaţilor pare îndoielnică. Însăşi sarea lui Graham „hexametafosfatul" de sodiu $Na_6(PO_3)_6$ se pare că nu există ci este vorba de amestecuri cu proprietăţi fizico-chimice aparente care falsifică concluziile măsurătorilor.

Se cunosc cicluri alternante cu fosfor şi oxigen sau sulf. Astfel oxizii P_4O_{10}, P_4O_6, $P_4S_4O_6$ şi sulfurile de fosfor P_4S_6 şi P_4S_{10} au o structură de tip urotropină cu cicluri condensate P—O sau P—S :



$P_4S_4O_6$

Un trimer pentru care printre altele s-a propus o structură cu cicluri alternante P—S se obţine în reacţia (L. A n s c h ü t z şi H. W i r t h —1956) :

$$C_6H_5PH_2 + SOCl_2 = C_6H_5PSO + 2HCl$$

Se menţionează că gama compuşilor organici ciclici în care fosforul intervine în ciclu este mult mai mare. Contribuţii preţioase în acest domeniu au adus H. N. S t o c k e s (1895), K. I s s l e i b (1960), F. G. M a n n (1951 — 1958), B. A. A r b u z o v (1946 — 1962), G. M. C a m p b e l l (1962), J. R. V a n W a z e r (1958—1961) etc.

COMBINAŢIILE ORGANICE ALE FOSFORULUI

Avînd un volum mai mare decît azotul şi posibilitatea de a funcţiona cu valenţa cinci, fosforul formează un mare număr de compuşi în care se leagă de un radical prin carbon. Compuşii organici ai fosforului se pot clasifica astfel : fosfine, compuşi fosfinoşi, fosfonoşi, fosforoşi, săruri şi baze cuaternare de fosfoniu, fosforani, alchilidenfosforani, compuşi fosfinici, fosfonici şi cicluri care conţin fosfor. Compuşii organici ai fosforului se utilizează ca insecticide, erbicide, plastifianţi, la fabricarea unor sticle organice, răşini schimbătoare de ioni, în industria materialelor plastice, drept catalizatori de polimerizare, pentru îmbunătăţirea calităţii uleiurilor, a benzinelor, ca agenţi de suprafaţă, în procesul de flotaţie, ca dizolvanţi etc. (D. P u r d e l a, R. V î l c e a n u—1965). Din punct de vedere electronic, reacţiile la atomul de fosfor sînt de mare interes (R. F. H u d s o n — Advances in Inorg. Chem. and Radiochem — 1963).

Fosfine. Există fosfine primare PH_2R, secundare PHR_2 şi terţiare PR_3, unde R este un radical alifatic sau aromatic. Primul tip a fost descoperit de A. W. H o f m a n n în 1871.

Fosfinele primare se prepară prin reacţia Hofmann în tub închis, la 150°C :

$$2RI + 2PH_4I + ZnO = ZnI_2 + H_2O + 2(PH_3R)I$$

Prin antrenare cu vapori de apă în atmosferă de hidrogen sarea hidrolizează și se condensează fosfina. Prin reacția unor ioduri alchilice cu fosfinele primare se obțin cele secundare :

$$PH_2R + R'I = [PH_2RR'[I \longrightarrow PHRR' + HI$$

Folosind compuși organo-metalici se pot prepara fosfinele terțiare (A. Cahours și A. W. Hofmann—1857) :

$$3ZnR_2 + 2PCl_3 = 2PR_3 + 3ZnCl_2$$

$$PCl_3 + 3RMgX = PR_3 + 3MgClX$$

Trimetilfosfina este un gaz în condiții normale, celelalte sînt lichide. Compușii aromatici polisubstituiți sînt solizi. Trimetilfosfina are o structură piramidală.

Fosfinele sînt cu atît mai toxice cu cît sînt mai puțin substituite. Cele inferioare se oxidează spontan la aer cu aprindere. Caracterul nesaturat al fosfinelor face ca ele să fie reducătoare. Astfel fosfinele reduc sărurile metalice. Dubletul liber al fosfinelor țerțiare permite ca acestea să se lege de halogeni, oxigen, sulf etc. Un exemplu interesant este combinația $(C_2F_5)_2PF_3$ (E. L. Muehierties, W. Mahler—1965).

Fosfinele se adiționează prin debutul liber la ionii metalici pentru a da combinații complexe. Fosfinele de formulă generală PR_3 au un orbital donor de tip sp^3 al fosforului, a cărui acțiune este moderată. De asemenea mai posedă un orbital acceptor $d\ \pi$. Deci ei reprezintă liganzi buni. Difosfinele sînt și ele liganzi buni de chelare. Compușii respectivi au o stabilitate remarcabilă. Se cunosc un mare număr de combinații complexe cu fosfine : $Pd(PR_3)_2$, $Pt[P(C_6H_5)_3]_2$, $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$, $M(CO)_n\ (PR_3)_{6-n}$ cu n pînă la 3 (M = Cr, Mo, W) (L. E. Orgel—1961). Obținerea unui oxid de fosfină se poate realiza prin reacția oxitriclorurii de fosfor cu un compus organomagnezian :

$$3MgXR + Cl_3PO = 3XClMg + R_3P \longrightarrow O$$

Fosfinele adiționează acizi sau săruri ale lor spre a forma săruri de fosfoniu :

$$PR_3 + R'I = [PR_3R']I$$

Cei mai stabili sînt ionii de fosfoniu tetrasubstituiți. Oxidul umed de argint le hidrolizează formînd hidroxidul de fosfoniu, o bază puternică :

$$2(PR_4)X + Ag_2O + H_2O = 2AgX + 2(PR_4)OH$$

Aceasta se descompune termic în oxid de fosfină.

ARSENUL

Simbolul : As ; $Z = 33$; Masa atomică : 74,9216

Se pare că realgarul (roșu) și orpimentul (galben ca aurul) au fost cunoscute de asirieni. Plinius care vorbește de aceste sulfuri numește pe cea de a doua *arsenikos* care conține rădăcina arsen. Egiptenii utilizau

mispickelul (AsSFe) pentru durizarea cuprului. A r i s t o t e l (384—322 î. e. n.) şi T h e o p h r a s t au arătat că în perioadele greco-romane s-au pus la punct primele operaţii de obţinere a arsenului nemetalic din minereuri. O l i m p o d o r (sec. V. î. e. n.) a arătat că se cunoştea la acea epocă arsenul liber şi arsenul alb sau anhidrida As_2O_3. A l b e r t c e l M a r e (1193—1280) a menţionat prepararea arsenului. Iatrochimistul T. B. P a r a c e l s u s (1493—1541) a indicat întrebuinţarea arsenului în medicină. J. S c h r ö d e r (1694) l-a obţinut în stare pură. Proprietatea arsenului de a deschide culoarea cuprului în aliajele lui cu acesta, dîndu-i o coloraţie albă-argintie, a contribuit la întărirea credinţei alchimiştilor, care vedeau în arsen un mijloc de transmutaţie a metalelor comune în metale preţioase, în cazul acesta al cuprului în argint. H. B r a n d t (1733) a preparat arsenul reducînd anhidrida sa cu cărbune. Chinezii îl cunoşteau în anul 1600, cunoşteau acţiunea sa toxică şi modul de a recunoaşte aceasta. G e b e r (1572) a recunoscut proprietatea sa de a se alia cu fierul, plumbul, zincul.

Stare naturală. Arsenul intră în scoarţa terestră în proporţie de 0,0005%. A fost observat în meteoriţi şi în emanaţiile vulcanice sub formă de clorură, fluorură şi sulfură. Dat fiind faptul că se oxidează greu şi mai ales superficial rezultă prezenţa sa în stare nativă. Aliat cu fierul, antimoniul, bismutul şi argintul se găseşte în Franţa, Germania, Italia, U.R.S.S. S. U. A. etc. În Franţa se găsesc zăcăminte în Corsica, Masivul Central, Salsigne.

Mai toate sulfurile metalice şi chiar sulful, conţin urme de arsen de aceea şi metalele obţinute din aceste minereuri conţin uneori urme de arsen, ceea ce le schimbă mult proprietăţile, ele devenind casante. Arsenul se găseşte în primul rînd sub formă de sulfuri (realgar As_2S_2, orpiment As_2S_3, dimorfină As_4S_2), de oxizi (arsenolitul cubic As_2O_3 şi claudetitul As_2O_3 monoclinic) şi mai ales ca arsenuri sau sulfoarsenuri. Dintre arsenuri se menţionează löllingita As_2Fe, niccolita sau chloantita As_2Ni, smaltina As_2Co, nichelina As_2Ni_2, sperrylita As_2Pt etc. Există sulfoarsenuri simple: mispickelul sau arsenopirita FeAsS, gesdorffita NiAsS, cobaltina CoAsS, lautita CuAsS, sau sulfoarsenuri cu compoziţie mai complexă: smithita $Ag_2S \cdot As_2S_3$, lorandita $Tl_2S \cdot As_2S_3$, tennantita $4Cu_2S \cdot As_2S_3$, proustita $3Ag_2S \cdot As_2S_3$, enargita $3Cu_2S \cdot As_2S_5$ sau Cu_3AsS_4. Se cunosc un număr de sulfoarsenuri de plumb şi de cupru mai complicate.

Se cunosc de asemenea un număr mare de arsenaţi. Dintre cei mai simpli pot fi citaţi: mansfieldita $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$, erythrina $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, symplesita $Fe''_3\ (AsO_4)_2.8H_2O$, annabergita $Ni_3(AsO_4)_2.\ 8H_2O$ etc. Se mai cunosc arseniţi, fosfoarsenaţi, arsenovanadaţi, arsenosulfaţi, silicaţi şi boraţi ce conţin arsen. În natură există farmacolita $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$, haidingerita $CaHAsO_4 \cdot H_2O$, rösslerita $MgHAsO_4 \cdot 1/2H_2O$, hörresita $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot$ $\cdot 8H_2O$, berzelita $(Mg,Ca)_3 \cdot (AsO_4)_2$, wapplerita (Mg, Ca) $HAsO_4 \cdot 3\ 1/2H_2O$, săruri duble ca mimetesita $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ şi o serie de săruri de fier, aluminiu, cupru etc.

Din cele de mai sus rezultă izomorfismul sulfurilor şi arsenurilor, ceea ce explică prezenţa lor simultană, izomorfismul fosfaţilor, arsenaţilor şi al vanadaţilor existenţa compuşilor micşti.

Arsenul este foarte răspîndit în concentraţii mici în sol, în cărbuni, în roci calcaroase, galene, pirite etc.

Arsenul este foarte răspîndit şi în regnul animal. La om se localizează mai ales în unghii, păr unde se acumulează în caz de intoxicare. În carne se găseşte circa 100 γ/kg. În diferite alimente se găseşte de ordinul cîtorva zeci de γ (cereale, legume, pîine albă 10—30 γ). Plantele conţin arsen repartizat în ţesuturile lor în mod variabil.

Arsenul se găseşte în cantitate mică în apa mărilor. Apele minerale care conţin arsen se utilizează pentru băut sau terapeutic (Rorcegno-Italia, Vichy şi la Bourboule-Franţa).

În atmosferă se găseşte mai ales în regiunile de calcinare a unor minereuri.

Obţinere. Arsenul se obţine pe cale uscată prin piroliza mispickelului FeAsS, cobaltinei CoAsS, disomozei NiAsS sau a löllingitei, în absenţa aerului. Arsenul se volatilizează şi se depune pe pereţii receptorului răcit:

$$4FeAsS = 4FeS + As_4$$

$$4FeAs_2 = 4FeAs + As_4$$

Se poate proceda la prăjirea în aer a arsenurii FeAs, a löllingitei şi a mispickelului cu transformarea arsenului în anhidridă:

$$2FeAs + 3O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3$$

$$2FeAs_2 + 9/2O_2 = Fe_2O_3 + 2As_2O_3$$

$$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + As_2O_3$$

Anhidrida arsenoasă şi arsenică poate fi redusă cu hidrogen (J. Liebig—1842), cu carbon (J. Schroeder—1649 sau H. Brandt—1733) a 650—700°C şi metale uşor oxidabile:

$$2As_2O_3 + 3C = As_4 + 3CO_2$$

Reducerea se mai poate face cu oxid de carbon în prezenţa catalizatorilor, cu carbură de calciu, cianură sau siliciură de calciu. Este posibil să se reducă direct sulfura de arsen (III) cu cianură de sodiu:

$$2As_2S_3 + 6NaCN = 6NaCNS + As_4$$

Arsenul se mai obţine prin disocierea termică a AsH_3 (peste 230°C), As_2H_2 (în vid la peste 100°C) şi a As_4H_2. Arsina AsH_3 oxidată cu atenţie eliberează arsen. Arsenul ia naştere în reacţia:

$$2AsH_3 + 2AsCl_3 = 6HCl + As_4$$

Arseniţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase se dismută termic eliberînd arsen:

$$10As^{3+} = 6As^{5+} + As_4$$

Arsenul se poate obține pe cale umedă reducînd arseniții sau arsenații cu hidrogen sub presiune. Ca reducător se poate utiliza amalgamul de sodiu, zincul, bismutul, siliciul, mercurul, cuprul sau metoda electrolitică :

$$4AsF_5 + 5\ Si = 5SiF_4 + As_4$$

A. Bettendorf (1870) a redus anhidrida arsenoasă cu clorură de staniu (II) în soluție puternic clorhidrică :

$$4AsCl_3 + 6SnCl_2 = 6SnCl_4 + As_4$$

Triclorura de arsen este redusă și de clorura de fosfor sau de hipofosfitul de potasiu :

$$6PCl_3 + 4AsCl_3 = 6PCl_5 + As_4$$

$$4AsCl_3 + 6KH_2PO_2 + 6H_2O = As_4 + 6H_3PO_3 + 6KCl + 6HCl$$

Arsenul obținut este impur. El conține antimoniu, sulf, fosfor, cupru, bismut, nichel, fier, plumb, anhidridă arsenoasă sau sulfură de arsen. El se purifică prin sublimare repetată și distilare într-un curent de azot la 600°C sau un curent de hidrogen sec.

Arsenul pur se prepară din anhidridă arsenoasă sublimată de mai multe ori care este redusă cu cărbune. Final arsenul se supune sublimării în curent de azot uscat. O altă metodă constă în reducerea anhidridei arsenoase cu zirconiu în tub închis (G. A. Geach, R. A. Jeffery și J. Shelton — 1950).

Arsenatul de magneziu și amoniu se dizolvă în acid clorhidric și se reprecipită cu amoniac. Se filtrează precipitatul, se spală și se reduce cu cărbune de zahăr. Apoi arsenul se supune sublimării. Un astfel de arsen este foarte pur (H. Richter — 1943).

Proprietăți fizice. Se cunosc astăzi izotopii arsenului cu număr de masă 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 83. Ca indicatori radioactivi se utilizează izotopii 76 și 77. Atomul de arsen are următoarea configurație electronică : $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^{10}\ (4s)^2\ (4p)^3$.

Arsenul se găsește sub două forme cristaline : ca arsen cenușiu sau metalic și arsen galben ; sub trei forme amorfe : ca arsen brun, arsen cenușiu amorf, arsen negru și în sfîrșit ca arsen coloidal.

Numai una din aceste modificații, arsenul cenușiu, este forma stabilă la toate temperaturile. Arsenul prezintă fenomenul de monotropie ca și fosforul.

Arsenul cenușiu sau metalic $As\gamma$ se obține prin sublimarea tuturor celorlalte varietăți ale arsenului în prezența sau absența unor gaze inerte (N_2, H_2 etc.) prin răcirea arsenului topit sau prin descompunerea unor combinații de tipul As_xH_y. Are aspect metalic. Formează cristale romboedrice izomorfe cu cele de telur și antimoniu.

Rețeaua arsenului, analizată cu raze X, poate fi considerată ca provenind din turtirea unei rețele de clorură de sodiu. R. Hultgren și B. E. Warren (1935) au arătat că structura sa este stratificată ca și a

fosforului negru, antimoniului şi bismutului. Aceasta constă din structuri duble. Fiecare atom de arsen posedă trei atomi la 2,51 Å din planul vecin al aceluiaşi strat şi alţi trei la 3,15 Å din stratul adiacent (fig. 219).

Arsenul are duritatea 3,5 în scara Mohs. Este casant. Are densitatea 5,77. Coeficienţii săi de compresibilitate depind de direcţia în cristal ca şi cei

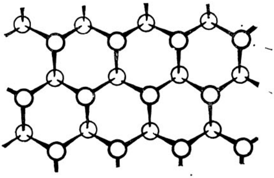


Fig. 219

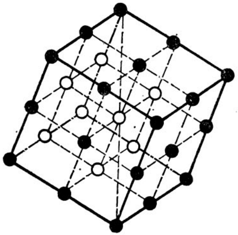


Fig. 220

de dilatare termică. Conduce curentul electric. Conductibilitatea sa este circa 50% din cea a plumbului şi 4% din cea a argintului. Conduce căldura. După potenţialul său normal $E_{As^{3+}_{s}/As} = -0{,}30V$ se găseşte după hidrogen în şirul : H, Sb, Bi, As, Cu, Te, Hg, Ag. Arsenul cenuşiu sublimă la 400°C şi se topeşte la 414—417°C la 36 atm (P. J o l i b o i s). În stare de vapori densitatea corespunde unei molecule tetraatomice. Această formă a arsenului are luciu metalic, formează cu metalele aliaje. Aceste proprietăţi fizice cît şi cele chimice, precum şi existenţa unei forme nemetalice, arată că arsenul ocupă o poziţie intermediară între metale şi nemetale fiind clasat în grupa semimetalelor. Reţeaua cristalină a arsenului cenuşiu este dată în fig. 220.

Arsenul galben Asα rezultă prin răcirea bruscă a vaporilor de arsen la întuneric. A fost semnalat de A. B e t t e n d o r f în anul 1867 şi corespunde fosforului alb. Este forma nemetalică.

Arsenul galben se obţine şi prin reducerea cu amalgam de sodiu în soluţie apoasă a tioarsenatului de sodiu $Na_3AsS_4 \cdot 8H_2O$ (N. K o n o p i k şi K. S z l a c z k a—1951).

Determinări crioscopice în disulfură de carbon, indică o moleculă tetraatomică. Arsenul galben cristalizează în sistemul cubic-holoedric sub formă de dodecaedrii romboidali, ca şi fosforul alb. Arsenul galben nu se poate cerceta cu raze X deoarece se transformă la iradiere. Totuşi după L. R. M a x w e l l, S. B. H e n d r i c k s şi V. M. M o s l e y (1936), structura sa este tetraedrică (As_4) ca şi în stare de vapori. Duritatea sa este foarte mică, el este moale şi transparent. Densitatea sa este 2,026 la 18°C.

Aceasta crește cu scăderea temperaturii. Se transformă ireversibil în arsen cenușiu, fenomen catalizat de brom, iod și lumină :

$$As\alpha \longrightarrow As\gamma \qquad \Delta H = -3{,}3 \text{ kcal}$$

Arsenul galben este mai puțin stabil decît fosforul alb. Arsenul galben nu conduce curentul electric, rezistența sa specifică este circa $10^7\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$. Este singura formă solubilă în disulfură de carbon. Se pare că arsenul galben este stabil la temperaturi joase și în stare de vapori de aceea intervalul intermediar trebuie traversat rapid la prepararea acestuia.

Arsenul brun nu se știe dacă este o modificație specială sau o stare de diviziune mai mult sau mai puțin înaintată a altei forme cristaline sau amorfe. După unii este un amestec în proporții variabile de arsen α și γ. Se obține prin polimerizarea sau transformarea arsenului galben, depunîndu-se spontan din soluții de disulfură de carbon (H. Erdmann și M. Unruh—1902). Arsenul brun se obține în toate reacțiile favorabile dispersării arsenului care se opun transformării arsenului galben în cel cenușiu. Se obține reducînd, în soluție clorhidrică, anhidrida arsenoasă cu staniu (P. N. Laschtschenko—1922, A. Bettendorf—1870) sau sulfură de sodiu :

$$4AsCl_3 + 6SnCl_2 = As_4 + 6SnCl_4$$

Acidul arsenos poate fi redus de cupru, ditionit de sodiu, acid hipofosforos, hidratul de hidrazină, triclorură de fosfor :

$$4H_3AsO_3 + 3H_4N_2 = 3N_2 + 12H_2O + As_4$$

Triclorura de arsen sau anhidrida arsenoasă pot fi reduse și electrolitic (C. H. Sun—1936, E. Mehl—1949). Densitatea arsenului brun variază după condițiile de preparare între 3,7 și 4,7. S-a propus pentru această formă formula As_8.

Starea arsenului depinde de reacția chimică în care se produce, cît și de suportul pe care are loc depunerea substanței solide. Acest fel de reacții au fost denumite de V. Kohlschütter, reacții topochimice.

Arsenul cenușiu amorf este un produs al transformării exoterme a arsenului galben sau a diferitelor forme de arsen amorf. El se obține prin sublimare în vid înaintat la 100°C și depunere pe un perete rece. Se mai poate obține sub acțiunea ultrasunetelor asupra arsenului galben sau a unei soluții a acestuia în disulfură de carbon. Are densitatea între 4,97 și 5,04. Prezintă o structură în straturi asemănătoare fosforului negru și bismutului metalic, în care arsenul are trei vecini la 2,51 și trei la 3,15 Å. Această formă conduce curentul electric.

Arsenul negru lucios (spiegelarsen) sau arsenul β amorf este forma obținută prin sublimare în vid și depunere pe un perete la 200°C (H. Stöhr—1939). Se obține și din disocierea arsinei AsH_3 cînd se depune ca oglindă. Are densitatea între 4,7 și 5,1 este casant și strălucitor. La 360°C se transformă în arsen γ cu degajare de căldură.

Studiul formelor alotrope, cu raze X, nu a clarificat prea mult lucrurile (H. Richter şi G. Breitling—1951, S. Geiling şi H. Richter—1949, H. Krebs şi F. Schültzer-Gebhardt—1956). Se poate totuşi considera că există forme cristaline stabile (arsen galben-cubic şi arsen cenuşiu-metalic-romboedric) şi metastabile (arsenul negru rombic). Formele zise amorfe sînt arsenul negru lucios şi arsenul cenuşiu amorf.

Arsenul coloidal formează hidrosoli şi organosoli. Hidrosolii se prepară prin metoda lui Svedberg în prezenţa gelatinei ca agent de protecţie. Se pot prepara prin electroliza unei sări în prezenţă de albumină, amidon, gelatină cu catod de platină şi anod de cărbune, siliciu, seleniu sau arsen şi membrană semipermeabilă. Triclorura de arsen se poate reduce cu acid hipofosforos, ditionit de sodiu, triclorură de titan în mediu de acetonă sau alcool. Fotoliza unei soluţii de AsH_3 cu lumina unui arc de mercur produce hidrosoli.

Solii obţinuţi de R. Lecoq (1910) au o culoare roşie brună închis. Stabilitatea lor depinde de pH.

Arsenul pare a fi unul dintre corpurile care nu are un punct de topire net. Prin încălzire în tub închis (circa 36 atm), în gaze inerte s-au obţinut valori în jurul a 817—818°C. Sub 1100°C, lichidul este opac, iar peste această temperatură devine gălbui. După G. B. Kistiakowsky, arsenul lichid este un amestec de molecule puternic asociate.

Prin acţiunea căldurii asupra arsenului metalic el emite vapori înainte de a atinge temperatura de topire adică sublimă. Aceştia au miros de usturoi şi devin galbeni ca lămîia o dată cu ridicarea temperaturii. În vid volatilizarea începe la 96°C. Punctul de fierbere nu se cunoaşte exact. Valorile presiunii de vapori sînt trecute în fig. 221 (S. Horiba — 1923). Figura explică sublimarea arsenului şi punctul de topire. Măsurarea densităţii valorilor obţinuţi din arsen metalic susţine tetraatomicitatea arsenului. Masa moleculară a arsenului galben conduce la aceeaşi concluzie. Vaporii de arsen între 400 şi 1 200°C ar fi un amestec de molecule As_4, As_2 şi As. Supunînd descărcărilor electrice vaporii de arsen şi trecîndu-i într-un spectrograf de mase s-au pus în evidenţă ionii As^-, As^{2-}, As^{3-}, As^+, As^{2+}, As^{3+}, As^{4+}, (V. M. Dukel'Skii şi E. Ya. Zandberg —1952—1953).

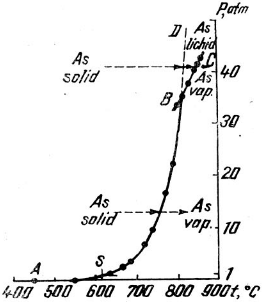


Fig. 221

Proprietăţi chimice. Se observă că arsenului, avînd configuraţia stratului exterior $4s^2\ 4p^3$, îi mai lipsesc trei electroni pentru a cîştiga configuraţia

electronică a kriptonului. Pentru acest motiv are valenţa negativă minus trei. Tendinţa aceasta este mai slabă la arsen decît la azot şi fosfor după cum rezultă din electronegativitatea sa 2,04 calculată după W. Gordy (1946). Valenţa pozitivă trei se explică prin inerţia electronilor $4s^2$ (N. V. Sidgwick—1933). În stare de valenţă plus trei poate pune în comun electronii dubletului $4s^2$ iar în starea plus cinci se pare că poate funcţiona ca un acceptor după cum ilustrează combinaţia $(AsF_6)^-$ cu doisprezece electroni în jurul arsenului (P. Pfeiffer — 1943).

Varietăţile galbene şi negre fiind instabile, s-au studiat mai ales proprietăţile varietăţi metalice.

Arsenul formează cu hidrogenul activ produs pe catod de nichel şi cu cel născînd din descompunerea termică a unui formiat anhidru la 460C° hidrură de arsen:

$$AS_4 + 6H_2 = 4AsH_3$$

Arsenul se combină cu halogenii din ce în ce mai puţin violent de la fluor (cu care se aprinde la —187°C) la iod formînd tri sau pentahalogenuri, iar în cazul iodului chiar un compus intermediar As_2I_2:

$$As_4 + 6X_2 = 4AsX_3$$
$$As_4 + 10X_2 = 4AsX_5$$

Analog celorlalţi omologi ai săi (fosfor, antimoniu şi bismut) arsenul se oxidează la anhidridă arsenoasă în prezenţa oxigenului. Cu oxigen uscat nu se oxidează decît la roşu. În prezenţa umidităţii oxidarea începe la temperatura ordinară. Oxidarea arsenului este însoţită de luminiscenţă. H. J. Emeleus (1927) a studiat relaţia dintre temperatura şi presiunea la care apare luminiscenţa la suprafaţa arsenului ca o flacără slabă, rece. F. S. Daitnon (1947) a propus un mecanism de oxidare în lanţ. În procesul respectiv nu s-a putut pune în evidenţă nici un oxid inferior, produsul principal fiind trioxidul de diarsen şi puţină anhidridă arsenică (5%):

$$As_4 + 3O_2 = 2As_2O_3 \qquad \Delta H = -2 \cdot 155 \text{ kcal}$$

Spre deosebire de fosfor arsenul nu se oxidează prin combustie directă la pentaoxid de diarsen. Este vorba de stabilizarea gradelor de oxidare inferioare cînd creşte masa atomică.

Prin metodele analizei termice s-a arătat că arsenul se combină cu sulful, selenul şi telurul formînd As_2S_2, As_2S_3, As_2Se, As_2Se_4, As_2Se_5, As_8Te_3. Arsenul se combină greu cu azotul (AsN), cu fosforul nu se combină, iar cu antimoniul şi bismutul formează cristale mixte mai ales în stare lichidă. Nu se combină cu borul şi carbonul. Cu siliciul formează combinaţiile SiAs şi $SiAs_2$, iar cu germaniul GeAs şi $GeAs_2$.

Arsenul formează cu metalele combinaţii numite arsenuri. Cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţia este exotermă şi arsenurile se formează prin topirea componenţilor sau prin dizolvarea unuia în amoniac lichid. Arsenurile respective sînt compuşi definiţi: Li_3As, Na_3As, K_3As, KA_{s2}, Ca_3As_2. Din vapori de arsen sau arsen lichid trecuţi peste un metal

s-au preparat : Mg_3As_2, AlAs, GaAs, Cu_5As_2, $CdAs_2$, Sn_3As. Aceşti compuşi se mai prepară prin acţiunea presiunii asupra amestecului metalelor respective (Ag, Cd, Cu, Sn, Pb, Zn), prin aluminotermie (arsenit, oxid metalic şi aluminiu), sau reducînd o soluţie clorhidrică de anhidridă arsenoasă şi clorură metalică cu hipofosfit de sodiu.

Cu metalele grupei I şi II se pare că se formează adevărate arsenuri în care elementele intră în raporturile prevăzute de valenţa lor. Cu elementele din grupele III şi IV cît şi cu toate elementele grupelor secundare care îl preced în sistem formează cristale mixte. Arsenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase au caracter ionic. Arsenurile metalelor mai grele au caracterul unor combinaţii intermetalice. Reţelele lor se aseamănă cu ale sulfurilor, selenurilor şi telururilor. Astfel de pildă NiAs are aceeaşi reţea ca FeS, $PtAs_2$ are reţeaua piritei, iar $FeAs_2$ pe cea a marcasitei. Grupa S_2 din aceste minerale poate fi înlocuită prin AsS ca în mispickel sau cobaltină.

Acidul hipocloros şi cloric atacă arsenul transformîndu-l în acid arsenic :

$$5HClO_3 + 3/2 \quad As_4 + 9H_2O = 6H_3AsO_4 + 5HCl$$

Acidul percloric îl transformă în anhidridă arsenoasă şi apoi arsenică. Hidrogenul sulfurat, selenat şi telurat atacă uşor arsenul. Compuşii halogenaţi ai sulfului, mai puţin stabili, atacă arsenul :

$$3S_2Cl_2 + 3/2\,As_4 = 2As_2S_3 + 2AsCl_3$$

$$6SO_2Cl_2 + As_4 = 4AsCl_3 + 6SO_2$$

iar cu clorura de tionil şi acidul clorosulfonic se formează triclorură de arsen şi dioxid de sulf. Acidul sulfuric este redus la dioxid de sulf. Este probabil să se formeze un sulfat de arsen (III) intermediar foarte instabil $As_2(SO_4)_3$:

$$As_4 + 6H_2SO_4 = 4H_3AsO_3 + 6SO_2$$

Oxitriclorura de fosfor formează cu arsenul PCl_3, $AsCl_3$ şi $P_2O_3Cl_4$:

$$As_4 + 6PCl_5 = 4AsCl_3 + 6PCl_3$$

Tendinţa arsenului de a se oxida la trioxid de diarsen şi apoi la pentaoxid de diarsen îl indică drept un reducător :

$$6N_2O + As_4 = 2As_2O_3 + 6N_2$$

$$2P_2O_3 + As_4 = P_4 + 2As_2O_3$$

Sulfura de fosfor reacţionează cu arsenul formînd fosfor şi trisulfură de diarsen, cu anhidrida vanadică se formează trioxid de diarsen. Acidul azotic diluat formează cu arsenul acid arsenos şi simultan ionul amoniu. Acidul azotic concentrat, formează acid arsenic şi cel foarte concentrat o pătură fină de oxid care opreşte atacul ulterior :

$$10HNO_3 + 3/2 \quad As_4 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 10NO$$

Apa regală formează cu arsenul un amestec de acid arsenic și triclorură de arsen. Cu o soluție de hidroxizi alcalini, arsenul reacționează conform reacției:

$$2As_4 + 9NaOH + 3H_2O = 3Na_3AsO_4 + 5AsH_3$$

Cloratul de potasiu, în soluție, oxidează arsenul la arsenat și clorură. Azotatul de bariu, sărurile de fier (III), hexacianoferatul (III) de potasiu, permanganatul de potasiu reacționează în același sens. Topit cu azotați ai metalelor alcaline sau clorat de potasiu se oxidează. Arsenul reduce tetraclorura de titan la triclorură. Reduce sărurile de cupru prezente în soluții amoniacale la metal, cu care apoi formează Cu_2As, sărurile de aur Au_2As. Arsenul deplasează antimoniul din antimoniura de litiu, siliciul din siliciura de litiu etc.

Proprietrți fiziologice. Arsenul se găsește în toate țesuturile animale și vegetale fără a se cunoaște acțiunea sa în țesuturile vii. Urina omului sănătos conține 0,01 mg As/1. Organismul se poate obișnui cu arsenicul dacă acesta i se administrează în doze progresive. Se pot astfel suporta pînă la 0,4 g zilnic. Luat astfel el provoacă o senzație plăcută de putere și sănătate. Suprimarea bruscă a otrăvii duce la o stare de deprimare, întocmai ca în cazul stupefiantelor. Sînt toxici anhidrida arsenoasă, arsenică, arseniții, arsenații, triiodura de arsen, metilarsinatul de sodiu, cacodilatul de sodiu, salvarsanul, neosalvarsanul. Toxicitatea compușilor minerali este mai mare decît a celor organici. Se utilizează anumiți compuși în medicină, în doze mici contra maladiilor organelor respiratorii. Anumiți compuși organici sînt suportați mai ușor (de exemplu oxidul de cacodil).

Întrebuințări. Arsenul mărește duritatea aliajelor. Astfel aurul, argintul cu un conținut de arsen își pierd maleabilitatea. Aliat cu plumbul servește la fabricarea alicelor. Un adaos de 0,5—1% arsen la plumb este suficient pentru a-l face mult mai dur și a-i modifica tensiunea superficială în stare lichidă. Alicele de plumb care conțin arsen se obțin lăsînd să cadă picături de metal topit în apă de la înălțime de cîțiva metri. Un aliaj de aur cu numai 1/1000 As este casant. La fel se comportă și platina, un motiv pentru care reacțiile pe firul de platină (perla sau culoarea flăcării) trebuie făcute numai în absența arsenului. Aliajele Cu—Sn conțin arsen și se folosesc la fabricarea oglinzilor. Unele combinații se folosesc în medicină.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU HIDROGENUL

Hidrurile arsenului au fost studiate de H. Davy (1810), J. L. Gay-Lussac și L. J. Thénard (1810) și G. Magnus (1829). Lucrări ulterioare au reușit să pună în evidență următoarele combinații ale arsenului cu hidrogenul: hidrura de diarsen (As_2H), dihidrura de diarsen As_2H_2 sau $(AsH)_2$, dihidrura de arsen As_2H_4 sau $(AsH_2)_2$, trihidrura de arsen AsH_3 și deutero-hidrurile de arsen $AsDH_2$, AsD_2H, AsD_3.

Hidrogenul arsenat. A fost descoperit de C. W. Scheele în anul 1775 prin acţiunea zincului asupra acidului arsenic. J. Proust (1798) l-a preparat prin acţiunea hidrogenului născînd asupra compuşilor oxigenaţi ai arsenului. A fost studiat de F. Stromeyer şi E. Soubeiran (1930).

Formare şi preparare. Sinteza hidrogenului arsenat din arsen şi hidrogen activ chiar în prezenţa unor catalizatori este contradictoriu discutată (N. H. Huntzicker şi L. Kahlenberg — 1933). Hidrogenul arsenat se formează din elemente cu micşorarea volumului şi absorbţie de energie, deci echilibrul respectiv ar trebui să fie cu atît mai deplasat spre formarea sa cu cît presiunea şi temperatura sînt mai înalte, însă pînă astăzi nici o experienţă nu a confirmat această concluzie.

Arsenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase descompun apa cu eliberarea hidrogenului arsenat. În cazul arsenurii de potasiu şi sodiu se formează şi As_2H_2 :

$$K_3As + 3H_2O = AsH_3 + 3KOH$$

$$4Na_3As + 12H_2O = 2AsH_3 + 12NaOH + As_2H_2 + 2H_2$$

P. Lebeau (1902) a descompus arsenura de calciu cu apă şi a obţinut un compus foarte pur :

$$Ca_3As_2 + 6H_2O = 2AsH_3 + 3Ca(OH)_2$$

Se poate utiliza şi arsenura de bariu obţinută prin reducerea arsenatului de bariu cu hidrogen la 750—900°C.

Gazul răcit la —20°C se trece peste acid metafosforic şi se lichefiază cu zăpadă carbonică şi acetonă : prin distilare rezultă un compus foarte pur.

Aprinzînd un amestec de $(Al + BaO_2)$ şi arsen se formează aliajul AlAs care se descompune cu apa acidulată (H. Fonzes — Diacon — —1900) :

$$AlAs + 3H_2O = AsH_3 + Al(OH)_3$$

Reacţia devine violentă fiind exotermă ; de aceea, pentru a evita descompunerea hidrogenului arsenat, este convenabil să se lase să cadă arsenura într-un mare exces de apă rece. Arsenurile se zinc sau cupru cu acidul sulfuric sau acidul clorhidric concentrat, formează arsină :

$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4$$

$$Cu_3As_2 + 6HCl = 2AsH_3 + 3CuCl_2$$

Astfel preparată, arsina conţine totdeauna hidrogen. Se poate separa răcind în aer lichid. Arsina se solidifică şi apoi se face vid în aparat. Lăsînd să se încălzească uşor se obţine hidrogen arsenat pur, care se poate culege pe cuva de mercur.

Încălzind formiat de sodiu la 400—500°C în prezenţa arsenului, arseniţilor sau arsenaţilor se formează arsina amestecată cu oxid de carbon :

$$12NaHCO_2 + As_4 = 6Na_2CO_3 + 4AsH_3 + 6CO$$

În mediu alcalin are loc o reducere energică a compuşilor arsenului cu amalgam de sodiu, amoniac sau clorură de amoniu în prezenţa zincului. În mediu acid are loc reacţia :

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

S-a admis că în această reacţie agentul reducător este hidrogenul. Deoarece hidrogenul molecular nu reduce triclorura de arsen s-a admis că hidrogenul atomic format în reacţie, care nu s-a combinat spre a da molecule, adică ,,hidrogenul născînd'' este agentul reducător :

$$AsCl_3 + 6H = AsH_3 + 3HCl$$

Mecanismul este însă altul. Atomii de zinc care trec în soluţie cedează electronii lor ionilor de arsen din soluţie, arsenul fiind un metal cu potenţial mai negativ decît zincul. Ionii de arsen As^{3+} trec în As^{3-} (instabil ca şi N^{3-}, P^{3-}) şi se combină cu ionii de hidrogen din soluţie spre a forma hidrogen arsenat :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$As^{3+} + 6e^- = As^{3-}$$

$$As^{3-} + 3H^+ = AsH_3$$

Prin electroliza unei soluţii de acetat de sodiu în prezenţa acidului acetic cu catod de arsen şi anod de platină se obţine arsina la catod (M. Hlasko şi M. Maslowski — 1931).

Proprietăţi fizice. Hidrogenul arsenat gazos prezintă un miros de usturoi şi este incolor. Are un moment de dipol egal cu $0,15 \cdot 10^{-8}$ u.e.s.C.G.S. Este solubil în apă ($\sigma = 0,14$ volume de gaz într-un volum la 20°C), mai solubil în tetraclorură de carbon ($\sigma_{25°} = 11,7$), cloroform, nitrili, acetonă, tetralină etc. Căldura mare de adsorbţie pe cărbune de nucă de cocos relevă faptul că o fracţiune de gaz este adsorbită chimic.

Prin răcire cu zăpadă carbonică şi acetonă se lichefiază. Lichidul incolor fierbe la —62°C. Punctul său de fierbere este încadrat normal de celelalte hidruri. Aceeaşi variaţie normală o prezintă şi densitatea lichidelor NH_3 : 0,681 ; PH_3 : 0,765 ; AsH_3 : 1,63 şi SbH_3 : 2,204. Constanta sa dielectrică este 2,05 la 15°C. Constanta lui Trouton 20,3 este plasată normal între cea a PH_3 şi SbH_3.

Hidrogenul arsenat lichid se solidifică într-o masă albăstruie care se topeşte la —111,2°C (K. S. Olszewski — 1895). Punctul de topire se plasează între cele ale hidrurilor vecine.

Din spectrele în infraroşu (H. H. Nielsen — 1955—1957) s-a arătat că molecula AsH_3 are o structură piramidală aplatizată (fig. 222). Unghiul respectiv scade la hidrurile elementelor grupei a V-a, iar distanţa X-H creşte în grupă. Această regularitate se pune în corelaţie cu scăderea electronegativităţii în grupă (C. E. Mellish şi J. W. Linnett—1955).

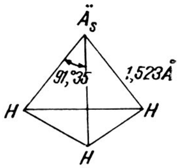


Fig. 222

Unghiul mai mic se explică prin raza atomică a arsenului mai mare, ceea ce face ca repulsia între atomii de hidrogen să fie mai mică precum şi prin polaritatea mai mică a legăturii As—H. Momentele de dipol ale hidrurilor elementelor din grupa V-a scad în grupă. Astfel $\mu_{NH_3} = 1{,}48$ D şi $\mu_{AsH_3} = 0{,}55$ D. Caracterul de dipol mai slab al arsinei explică unele proprietăţi chimice ale acesteia. Arsenul posedă un dublet neparticipant. Spectrele de microunde concordă cu această concluzie.

Hidrogenul arsenat formează un hidrat $AsH_3 \cdot 6H_2O$. În stare lichidă şi în absenţa umidităţii se poate conserva indefinit în tub închis sau în tuburi de oţel sub o presiune de 2—3 atm la temperatura obişnuită.

Proprietăţi chimice. Prin ridicarea temperaturii hidrogenul arsenat se disociază :

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2 \qquad \Delta H = -\ 4 \cdot 43{,}5 \text{ kcal}$$

Cu o capsă cu fulminat de mercur se poate provoca chiar explozia hidrogenului arsenat. Descompunerea termică şi instabilitatea arsinei se explică prin faptul că este un compus endoterm ($\Delta H = 81{,}8$ kcal). Pentru acelaşi motiv este exploziv. Arsina se descompune catalitic. Pe un perete de sticlă acoperit cu arsen, viteza descompunerii devine constantă la 310°C. Descompunerea hidrogenului arsenat are loc monomolecular. Pe alumină hidrogenul arsenat se descompune la 150°C, pe cînd fosfina nu se descompune în aceste condiţii. Descompunerea arsinei este influenţată de lumină chiar de la temperatura obişnuită, precum şi de umiditate. În soluţie apoasă hidrogenul arsenat nu prezintă caracter alcalin şi nu se cunosc combinaţii ale sale cu acizii. Radicalul arsoniu AsH_4^+, omologul amoniului NH_4^+ şi fosfoniului PH_4^+ nu a putut fi identificat, însă există derivaţi de arsoniu cuaternar dintre care unii ca $[(C_2H_5)_4\,As]\,Cl$ (clorura de tetrafenilarsoniu) se folosesc în analiza cantitativă. Nu se cunosc nici săruri metalice care să fixeze în mod reversibil una sau mai multe molecule de arsină ca în cazul amoniacului şi fosfinei. Dimpotrivă caracterul reducător al hidrogenului arsenat este mai pronunţat decît pentru omologii săi. În prezenţa apei, clorul, bromul, iodul, acidul hipocloros, hipocloriţii, iodaţii, periodaţii transformă hidrogenul arsenat în acid arsenic :

$$AsH_3 + 4I_2 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HI$$

Arde în oxigen sau în aer cu o flacără albastră. Cînd oxigenul este insuficient şi flacăra se turteşte pe o capsulă răcită cu apă, se depune o oglindă de arsen (proba J. Marsh):

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O$$

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

Permanganatul de potasiu, hexacianoferaţii (III) alcalini oxidează arsina la acid arsenic :

$$8KMnO_4 + 5AsH_3 + 12H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 5H_3AsO_4 + 12H_2O$$

Reacţionează cu sulful, selenul şi telurul sub influenţa luminii şi la temperatura de 100°C :

$$2AsH_3 + 6S = As_2S_3 + 3H_2S$$

Hidrogenul arsenat gazos reacţionează cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase formînd arsenuri. La fel se comportă zincul, cadmiul, staniul, cuprul etc. Iodul, chiar solid, descompune hidrogenul arsenat. El serveşte de aceea la purificarea hidrogenului sulfurat de hidrogen arsenat, întrucît în stare solidă iodul nu oxidează hidrogenul sulfurat :

$$AsH_3 + 3I_2 = AsI_3 + 3HI$$

Hidrogenul sulfurat formează cu hidrogenul arsenat, trisulfură de diarsen numai la temperatură înaltă (300—400°C). Sulfura de potasiu descompune arsina la 350—360°C :

$$2AsH_3 + 3K_2S_3 = 3H_2S + As_2S_3 \cdot 3K_2S$$

Cu triclorura de arsen şi pentaclorura de fosfor au loc reacţiile :

$$2AsH_3 + 2AsCl_3 = 6HCl + As_4$$

$$2PCl_5 + 2AsH_3 = 2PCl_3 + As_2H_2 + 4HCl$$

$$PCl_3 + AsH_3 = 3HCl + PAs$$

El reduce anhidrida sulfuroasă la trisulfură de diarsen :

$$4AsH_3 + 3SO_2 = As_2S_3 + 6H_2O + 1/2\,As_4$$

Acidul sulfuric diluat reacţionează reducîndu-se la hidrogen sulfurat, hidrură de arsen solidă şi trisulfură de diarsen ; cel anhidru este redus la dioxid de sulf :

$$6H_2SO_4 + 2AsH_3 = 6SO_2 + As_2O_3 + 9H_2O$$

Cu hidroxidul de potasiu formează arsenit de potasiu :

$$2AsH_3 + 2KOH + 2H_2O = 2KAsO_2 + 6H_2$$

Hidrogenul arsenat reacţionează cu clorura de cupru (II) formînd arsenură de cupru şi acid clorhidric :

$$3CuCl_2 + 2AsH_3 = As_2Cu_3 + 6HCl$$

Cu azotatul de argint diluat formează acid arsenos şi un precipitat de argint metalic, pe cînd cu cel concentrat o combinaţie dublă $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$ (proba M. A. Guthzeit). Proba se execută într-o eprubetă în care se găseşte substanţa de cercetat la care se adaugă acid sulfuric diluat apoi o bobiţă de zinc, un dop de vată pentru a opri picăturile fine de lichid şi se acoperă cu o hîrtie de filtru pe care se găseşte un cristal de azotat de argint. Cristalul devine galben sau se înnegreşte în prezenţa umidităţii. În mediu amoniacal are loc o oxidare mai avansată, într-un mod, care global se poate scrie :

$$2AsH_3 + 8Ag_2O = As_2O_5 + 16Ag + 3H_2O$$

Hidrogenul arsenat reduce clorurile şi sulfatul de cupru :

$$3CuSO_4 + 2AsH_3 = 3H_2SO_4 + Cu_3As_2$$

În reacţia dintre hidrogen arsenat şi clorură de mercur (II) se înlocuiesc succesiv atomii de hidrogen din AsH_3 cu grupe HgCl şi formare de acid clorhidric pînă la formarea combinaţiilor $As(HgCl)_3$ şi As_2Hg_3 (M. A. G u t h z e i t). Combinaţiile respective se descompun. $As(HgCl)_3$ se descompune astfel :

$$4As(HgCl)_3 = 6Hg_2Cl_2 + As_4$$

$$As(HgCl)_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl + 3Hg$$

În exces de hidrogen arsenat se formează arsenura de mercur Hg_3As_2. Hidrogenul arsenat reduce la metal sărurile de aur, platină, rodiu. Se ştie că hidrogenul arsenat otrăveşte catalizatorii de paladiu, în reacţia hidrogenului cu oxigenul. Se pare că este vorba de o adsorbţie fizică pe suprafaţă, deoarece prin încălzire şi îndepărtarea gazului se reface catalizatorul.

A r s e n u r i. Arsenurile rezultă prin înlocuirea atomilor de hidrogen din hidrogenul arsenat cu atomi metalici sau radicali organici. Arsenurile metalice sînt omologe azoturilor, fosfurilor, antimoniurilor şi bismuturilor. Metalul respectiv trebuie să fie puternic electropozitiv.

Structura lor cvasiionică este complicată. De exemplu, Mg_3As_2 cristalizează în reţea de tip Sc_2O_3 iar Zn_3As_2 şi Cd_3As_2 în tipul de reţea La_2O_3 etc. Se prepară topind componenţii într-o reacţie exotermă. Prin aceeaşi metodă se obţin arsenuri duble. Astfel, din Li_3As şi AlAs se obţine Li_3AlAs_2. O altă metodă constă în barbotarea hidrogenului arsenat prin soluţiile apoase ale sărurilor unor metale. Se prepară în acest mod Cu_3As_2. Arsenurile se mai obţin în fază de vapori în tub de cuarţ în care s-a creat vid, punînd metalele (Ga, In şi As) la cele două capete şi încălzindu-le. În partea centrală unde tubul este rece se formează cristale de arsenuri.

Arsenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase în prezenţa apei şi acizilor pun în libertate hidrogen arsenat. Ele sînt deci nişte săruri ale acidului AsH_3. Alte arsenuri, mai ales cele naturale, sînt rezistente la apă şi acizi şi se comportă ca nişte compuşi intermetalici.

Proprietăţi fiziologice. Arsina este un toxic violent. Metil şi etilarsinele sînt volatile şi foarte toxice. La sfîrşitul primului război mondial (1914—1918) s-au preparat arsine solide cu proprietăţi strănutătoare şi lacrimogene (difenilarsina etc).

Recunoaştere şi determinare. Combinaţiile arsenului se reduc cu zinc şi acid sulfuric la hidrogen arsenat care miroase a usturoi şi se disociază depunînd pe tubul respectiv o oglindă de arsen metalic, care se dizolvă în hipoclorit (spre deosebire de oglinda de antimoniu). Oglinda se poate realiza turtind flacăra de hidrogen arsenat şi hidrogen, aprinsă la capătul unui tub efilat pe o capsulă răcită cu apă (proba J. Marsh) :

$$2AsCl_3 + 3H_2SO_4 + 6Zn = 2AsH_3 + 3ZnSO_4 + 3ZnCl_2$$

$$2As_2O_3 + 18H^+ + 9Zn = 1/2\ As_4 + 2AsH_3 + 9Zn^{2+} + 6H_2O$$

$$1/2\ As_4 + 3ClO^- + 2OH^- \rightleftarrows 3Cl^- + 2AsO_2^- + H_2O$$

Oglinda de arsen se mai dizolvă şi în apă oxigenată alcalinizată :

$$1/2\ As_4 + 5H_2O_2 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 8H_2O$$

Hidrogenul arsenat se poate recunoaşte prin metoda Guthzeit ale căror reacţii se pot scrie :

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

$$Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 3HNO_3 + 6Ag$$

Arsenul metalic poate fi dizolvat în acid azotic, evaporat, reluat cu amoniac, evaporat din nou şi precipitat cu azotat de argint ca arsenat triargentic, de culoare roşie cărămizie. P. Wenger (1955) propune cloromercuro-arsinele $AsH_2(HgCl)$, $AsH(HgCl)_2$, $As(ClHg)_3$ şi Hg_3As_2 colorate de la galben la roşu brun pentru recunoaşterea arsenului.

Arsina poate fi determinată colorimetric cu diferiţi reactivi şi prin compararea unor probe etalon obţinute prin piroliza arsinei în tuburi de sticlă în care se depun inele de arsen.

Barbotînd arsina printr-o soluţie de $AgNO_3$ 0,1N şi adăugînd un exces de iodură de potasiu pentru a dizolva iodura de argint în mediu de carbonat acid de sodiu rezultă anhidrida arsenoasă. Aceasta se poate doza cu o soluţie de iod de concentraţie cunoscută :

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = 12Ag + 12HNO_3 + As_2O_3$$

Pentru dozare cantitativă se utilizează şi reacţia (C. Cassel şi H. Wichmann —1939)

$$AsH_3 + 4I_2 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HI$$

Hidruri de arsen. *Hidruri de arsen solide.* Se cunosc As_4H_2, As_2H_2 și As_2H_4. Încălzite la aer ele se oxidează :

$$As_4H_2 + 7/2\ O_2 = 2As_2O_3 + H_2O$$

În vid se obține ușor prin disociere termică din aceste hidruri, arsen și hidrogen, amestecate cu trihidrură de arsen dacă nu se încălzește pînă la roșu închis.

Dihidrura de tetraarsen. As_4H_2. L. Moser și A. Brukl (1925) au obținut dihidrura de tetraarsen trecînd arsina printr-o soluție cu un oxidant slab ($SnCl_4$), spălînd compusul depus cu acid clorhidric, apă, alcool și uscînd :

$$4AsH_3 + 5SnCl_4 = As_4H_2 + 10HCl + 5SnCl_2$$

Se mai obține alături de AsH_3 prin descompunerea termică a As_2H_4 sau prin oxidarea arsinei pe cărbune de nucă de cocos (H. Guérin și J. Bastick—1948) :

$$4AsH_3 + 5/2\ O_2 = As_4H_2 + 5H_2O$$

Este un compus solid brun. Prin încălzire puternică se descompune în arsen și hidrogen. Este insolubilă în apă, alcool și eter. Formula s-a atribuit prin analogie cu P_4H_2. Se descompune termic în absența aerului la 100°C astfel :

$$3As_4H_2 = 5/2\ As_4 + 2AsH_3$$

Clorul o atacă formînd triclorură de arsen. Apa oxigenată, apa de brom, acidul azotic o oxidează la acid arsenos. Apa de clor, hipocloriții și acidul azotic fumans o oxidează la acid arsenic.

Dihidrura de diarsen As_2H_2. A fost observată de J. L. Gay—Lussac și L. J. Thénard (1811).

Se formează în reacția de electroliză a apei cu catod de arsen, în reacția apei sau a acizilor diluați asupra arsenurilor și în reacția de degradare a hidrogenului arsenat prin oxidare pe cărbune de nucă de cocos (H. Guérin și J. Bastick — 1948):

$$2AsH_3 + O_2 = As_2H_2 + 2H_2O$$

Tratînd o soluție eterică de clorură de staniu (II) cu o soluție clorhidrică de triclorură de arsen se obține dihidrura de arsen cu randament 93 % (E. J. Weeks și J. G. Druce — 1924—1925) :

$$2AsCl_3 + 4SnCl_2 + 2HCl = As_2H_2 + 4SnCl_4$$

Se mai obține și pe baza reacției :

$$2AsH_3 + 2PCl_5 = 2PCl_3 + 4HCl + As_2H_2$$

Este primul reprezentant al tipului „azină" $H-As = As-H$. Are aspectul unei pudre : brună, amorfă, insolubilă în majoritatea dizolvanților.

Prin încălzire se disociază în arsen și hidrogen. Se descompune în prezența aerului, apei și în vid după reacțiile :

$$As_2H_2 + 2O_2 = As_2O_3 + H_2O$$

$$As_2H_2 + 3H_2O = As_2O_3 + 4H_2$$

$$3As_2H_2 = As_4 + 2AsH_3$$

Dihidrura de diarsen este oxidată de acidul azotic sau apa regală la acid arsenic. Cu azotatul de argint amoniacal reacționează cantitativ :

$$As_2H_2 + 6Ag_2O = As_2O_5 + 12Ag + H_2O$$

Dihidrura de diarsen este atacată de brom, iod și sulf conform reacțiilor :

$$As_2H_2 + Br_2 = 2HBr + 1/2\ As_4$$

$$As_2H_2 + 4I_2 = 2HI + 2AsI_3$$

$$As_2H_2 + 4S = As_2S_3 + H_2S$$

Se mai cunosc reacții cu sodiu, triclorură de fosfor etc. (E. M o n t i g n i e — 1935) :

$$As_2H_2 + 6Na = 2Na_3As + H_2$$

$$3As_2H_2 + 4PCl_3 = 6HCl + 2AsCl_3 + 4AsP$$

Tetrahidrura de diarsen (*diarsina*) As_2H_4. A fost descoperită de L. N a s t (1940) răcind gazul rezultat prin acțiunea apei sau a acizilor asupra arsenurilor de magneziu sau aluminiu. Este un corp solid incolor, puțin stabil.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU HALOGENII

Se cunosc următoarele halogenuri ale arsenului : AsF_3, AsF_5, $AsCl_3$, $AsBr_3$ și AsI_3. Toate halogenurile se pot prepara direct din elemente. Pentru fluoruri se recomandă alte metode. Trihalogenurile au structură piramidală (tabelul 103). Posedă puncte de fierbere și de topire mai înalte decît halogenurile asemănătoare ale fosforului.

Tabelul 103. **Distanțele și unghiurile halogenurilor AsX_3**

Halogenura	Distanța As−X, Å	Unghiul X−As−X
AsF_3	1,72	—
$AsCl_3$	2,16	103±3°
$AsBr_3$	2,36	100±2°
AsI_3	2,58	100±2°

Tendința de hidroliză a trihalogenurilor este o altă manifestare a creșterii caracterului metalic în serie P<As<Sb<Bi. Cu cît un element este mai metalic, compușii săi cu halogenul au caracter de săruri și tendința sa la hidroliză, adică tendința sa de a forma o legătură covalentă cu ionul hidroxid al apei, scade.

Proprietățile fizice ale halogenurilor arsenului variază continuu (tabelul 104). Structurile geometrice și electronice ale acestor halogenuri sînt asemănătoare celor ale fosforului.

Tabelul 104. **Proprietățile fizice ale halogenurilor arsenului**

Combinația	Punctul de fierbere, °C	Punctul de topire, °C	Căldura de formare ΔH, kcal/mol	Densitatea	Starea de agregare	Culoarea
AsF_3	63	− 8,5	198,3	3,0	lichid	incolor
$AsCl_3$	130	− 18	71,5	2,68	lichid	incolor
$AsBr_3$	220	35	43,1	4,14	solid	galben
AsI_3	403	146	11,4	4,89	solid	roșu
AsF_5	− 58,2	− 88,7	—	—	gaz	incolor

Constantele fizice ale acestor combinații indică faptul că sînt combinații cu caracter covalent. Ele fumegă la aer, din cauza ușurinței cu care hidrolizează. Pentahalogenurile arsenului se reduc mai ușor și sînt mai puțin covalente decît ale fosforului.

Cu sărurile unor baze organice formează halogenuri complexe (P. Popow — 1950). Se consideră ca certă existența anionilor

$[AsF_4]^-$, $[AsF_6]^-$ și a cationilor $[AsF_2]^+$ și $[AsCl_4]^+$.

Formarea pentahalogenurilor este probabil generată de doi factori : un factor steric favorabil în seria As, Sb, Bi care este contrabalansată de creșterea puterii de oxidare a acestor elemente. În consecință se cunoaște AsF_5, $AsCl_5$, SbF_5 și $SbCl_5$ și numai BiF_5.

Fluoruri de arsen. *Trifluorura de arsen* AsF_3. A fost descoperită de J. B. Dumas (1825) și studiată de O. Unverdorben (1827), MacIvor (1874) și E. T. Thorpe (1877).

Trifluorura de arsen se formează prin acțiunea fluorului asupra arsenului, triclorurii de arsen, arsenurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Se mai formează prin acțiunea pentafluorurii de iod asupra arsenului, prin acțiunea acidului fluorhidric sau a fluorurilor acide asupra anhidridei arsenoase, a fluorurii de argint sau de plumb (II) asupra triclorurii de arsen, a fluorurii de amoniu asupra triclorurii sau tribromurii de arsen. Metoda J. B. Dumas se bazează pe reacția (Inorganic Syntheses—1953) :

$$As_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2AsF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

Trifluorura de arsen se distilă, se condensează în vas de plumb răcit cu gheață, se rectifică la 65°C și se păstrează în vas de platină. G. Brauer (1954) recomandă procedeul practic bazat pe reacția între trioxid de arsen și acid fluorhidric :

$$As_2O_3 + 6HF = 2AsF_3 + 3H_2O$$

Trifluorura de arsen este un lichid toxic, incolor, care fumegă. Punctul de fierbere este 57,13°C la 742,5 mm Hg. Densitatea la 0°C este 2,6659. În stare lichidă este monomeră. Punctul de topire este —5,95°C. Are un moment de dipol $\mu . 10^{18} = 2{,}815$. Conduce slab curentul.

Este solubilă în alcool, eter, însă se descompune. Este un dizolvant ionizant, aprotic. Atacă sticla și hidrolizează cu apa conform reacțiilor :

$$4AsF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$$

$$AsF_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HF$$

Cu clorul la 0°C suferă o dismutație transformîndu-se în pentafluorură (L. Kolditz — 1956) :

$$2Cl_2 + 2AsF_3 \rightleftarrows (AsCl_4)^+ + (AsF_6)^-$$

Fluorurează o serie de compuși clorurați transformîndu-se în clorură :

$$AsF_3 + PCl_3 = AsCl_3 + PF_3$$

$$5AsF_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PF_5$$

$$AsF_3 + Cl_3PS = AsCl_3 + F_3PS$$

$$2AsF_3 + 3SOCl_2 = 2AsCl_3 + 3SOF_2$$

Formează compuși de adiție : $2AsF_3 . SCl_4$, $AsF_3 . 3NH_3$, $2AsF_3 . 5NH_3$, $AsF_3 . 5NH_3$. S-au descris și fluoroarseniți de la acidul $H(AsF_4)$. Astfel de săruri s-au pus în evidență în reacțiile trifluorurii de arsen cu fluorurile de potasiu, rubidiu, cesiu și taliu. N. N. Greenwood (1950) au descris compușii $K(AsF_4)$ și $AsF_2(SbF_6)$.

Pentafluorura de arsen AsF_5. Pentafluorura de arsen a fost semnalată de H. Moissan (1887), C. de Marignac (1867) și preparată de O. Ruff și H. Graf în anul 1906, pe baza reacțiilor :

$$AsF_3 + Br_2 + 2SbF_5 = 2SbBrF_4 + AsF_5$$

$$As_4 + 10F_2 = 4AsF_5$$

Este un gaz incolor, lichefiabil la —52,8°C și solidificabil la —79,8°C. Densitatea gazului este 5,952—5,966. În această combinație arsenul este sigur pentacovalent, întrucît s-a arătat prin metoda difracției de electroni că toate legăturile As—F sînt egale în lungime. Spectrul Raman și infraroșu susțin această structură (fig. 223) (L. K. Akers — 1955).

Pentafluorura de arsen atacă iodul, sulful, metalele la temperaturi variabile formînd fluoruri și punînd în libertate arsenul. Apa și hidroxizii o descompun :

$$AsF_5 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 5HF$$

Atacă sticla în prezența apei la cald datorită disocierii :

$$AsF_5 = AsF_3 + F_2$$

Pentafluorura de arsen formează combinaţii complexe de tip $M'[AsF_6]$ ca de exemplu: $K[AsF_6].0,5H_2O$, $Tl[AsF_6]$, $2KF.AsF_5.H_2O$ formulată ca $[AsF_4(FK)_2]F.H_2O$, $K[AsF_5(OH)]$. S-a preparat o arseno (V) fluorură de nitron $C_{20}H_{17}N_{14}H_{.0}(AsF_6)$.

Pentafluorura de arsen se dizolvă în acid fluorhidric formînd cationul H_2F^+ (L. Kolditz şi H. Daunicht — 1959). Pentafluorura de arsen formează compuşi de adiţie $AsF_5.NOF$, $AsF_5.SO_2$, $AsF_5.NO_2$.

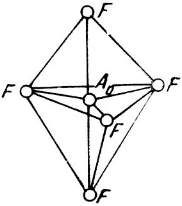


Fig. 223

Cloruri de arsen. *Triclorura de arsen* $AsCl_3$. J. R. Glauber a descoperit triclorura de arsen în anul 1648. Se poate prepara prin acţiunea clorului asupra arsenului pulverizat, uşor încălzit (J. B. Dumas — 1826). Lichidul galben prins într-un vas răcit se separă de clorul în exces prin distilare pe pulbere de arsen. Locul clorului îl pot lua clorura de sulf, diclorura de tionil, de sulfuril, de nitrozil, oxitriclorura şi pentaclorura de fosfor şi acidul clorhidric. Clorul (L. Cambi — 1924) şi diferiţi agenţi cloruranţi acţionează şi asupra anhidridei arsenoase. Reacţiile următoare au fost realizate industrial:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O \quad \text{(P. Süe — 1943)}$$

$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S \quad \text{(O. Prinz — 1884)}$$

Şi alte combinaţii oxigenate ale arsenului tratate cu clor sau acid clorhidric formează clorură.

Trifluorura de arsen poate fi transformată de tri, penta şi tiotriclorura de fosfor, de clorurile de siliciu şi tionil, în triclorură de arsen. Prin acţiunea clorului, a clorurilor de fier trivalent, aur şi platină arsina se transformă în triclorură de arsen.

Triclorura de arsen pură se prepară după G. C. Baumhardt (1953—1954) distilînd un amestec de anhidridă arsenoasă şi acid clorhidric reluînd distilatul cu eter, decantînd eterul şi distilînd fracţionat triclorura rămasă la 130°C. La temperatura ordinară, triclorura de arsen este un lichid incolor, uleios, care fumegă. Are densitatea 2,1497 la 25°C. Se solidifică la —16°C sub forma unui produs incolor. Fierbe la 122°C. Spectrul Raman indică o structură piramidală. Prezintă un moment de dipol 2,15 D la 25°C. Este o substanţă diamagnetică cu constantă dielectrică 12,8 la 25°C. Lichidul prezintă o conductibilitate electrică de $1,2.10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Schimbul izotopic între Cl_2 şi $AsCl_3$ este catalizat de acidul clorhidric ceea ce sugerează un intermediar ca $HAsCl_4$ (J. H. Owen şi R. E. Johnson — 1956).

Un amestec de clor, triclorură de arsen și hidrogen arde cu flacără verde pal, separîndu-se arsen cantitativ. Fluorul o transformă în trifluorură de arsen. Reacționează cu oxigenul la roșu, cu selenul și telurul :

$$AsCl_3 + 1/2\, O_2 = AsOCl + Cl_2$$

$$2AsCl_3 + 6Se = 3Se_2Cl_2 + 1/2\ As_4$$

$$4AsCl_3 + 3Te = 3TeCl_4 + As_4$$

Unele metale (K, Na, Zn, Sn, Pb) reduc la temperatură pînă la 100°C triclorura de arsen la arsen metalic. Cu altele se formează arsenuri la temperatură mai înaltă: Ni_3As_2, NiAs, Ag_3As, Ag_5As. Dintre hidracizi reacționează numai cu acidul iodhidric, formînd iodură de arsen :

$$AsCl_3 + 3HI = AsI_3 + 3HCl$$

Triclorura de arsen hidrolizează cu apa parțial și total :

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows 1/2As_2O_3$$

Prin diluarea soluției se produce o hidroliză și precipită trioxidul de diarsen. Triclorura de arsen este solubilă în apă puțină. Soluția conține ioni As^{3+} hidratați și ioni Cl^- rezultați, dintr -o ionizare care se poate scrie :

$$AsCl_3 \rightleftarrows As^{3+} + 3Cl^-$$

Echilibrul de mai sus este mult deplasat spre stînga. Totuși ionul As^{3+} poate fi recunoscut prin reacțiile specifice.

Cu hidrogenul sulfurat formează sulfocloruri și în ultimă instanță trisulfura de diarsen :

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

Triclorura de arsen formează cu amoniacul compuși de adiție :$AsCl_3 \cdot 3NH_3$, $2AsCl_3 \cdot 7NH_3$, $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ și $AsCl(NH_2)_2$, cu hidrogenul fosforat formează AsP iar cu cel arsenat, arsen metalic :

$$AsH_3 + AsCl_3 = 3HCl + 1/2\,As_4$$

Triclorura de arsen reacționează cu triiodura de fosfor formîndu-se triiodură de arsen. Tribromura de bor și tetrabromura de carbon sînt transformate în cloruri. Triclorura de arsen este oxidată de dioxidul de azot și reacționează cu anhidrida arsenoasă :

$$AsCl_3 + As_2O_3 = 3AsOCl$$

Este redusă la arsen brun de acidul hipofosforos și clorura de staniu (II) în mediu clorhidric :

$$4AsCl_3 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = As_4 + 12HCl + 3H_3PO_4$$

Triclorura de arsen este atacată de hidroxizii metalici :

$$AsCl_3 + 4NaOH = NaH_2AsO_3 + 3NaCl + H_2O$$

Cu combinațiile organice formează compuși de adiție : $AsCl_3 \cdot 2C_2H_2$, $AsCl_3 \cdot 3C_6H_5NH_2$, $AsCl_3 \cdot 3C_6H_5NH-NH_2$, sau de substituție $AsCl(ClCH_2)_2$, $AsCl_2(ClCH_2)$, $AsCl_2(C_6H_5NH)$, $AsCl(C_6H_5NH)_2$, $AsCl(C_6H_4-NH-C_6H_4)_2$.

Triclorura de arsen se dizolvă în apă acidulată cu acid clorhidric, în dioxid de sulf lichid, acid cianhidric, hidrogen sulfurat lichid în tetraclorură de titan. De asemenea se dizolvă în dizolvanți organici : eter de petrol, cloroform, benzen, alcool etilic, nitrobenzen, dioxan, acetonă etc.

Cu unii dizolvanți s-au obținut compuși de adiție : $2AsCl_3 \cdot C_6H_6$, $AsCl_3 \cdot C_2H_5OH$, $AsCl_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$, $AsCl_3 \cdot C_5H_5N$ etc. Existența acestor săruri derivă din faptul că triclorura de arsen are un caracter acid.

Se cunosc săruri de la acizii neizolați : $HAsCl_4$, H_2AsCl_5, H_3AsCl_6, $H_3As_2Cl_9$, $H_2As_3Cl_{11}$ care altă dată s-au scris sub forma unor compuși de adiție a triclorurii de arsen cu acidul clorhidric. Se cunosc săruri de amoniu cuaternar ale acestora cu dimetilamina $(CH_3)_2NH_2(AsCl_4)$, etilamina $(C_2H_5NH_3)_2[AsCl_5]$, piridina $(C_5H_6N)_3[AsCl_6]$, guanidina $(CH_3N_3)_3[As_2Cl_9]$, chinoleina $(C_9H_8N)_2[As_3Cl_{11}]$. Uneori la cristalizare se antrenează dizolvant care mărește numărul de coordinație : $(C_5H_6N)_2[As(CHCl_3)Cl_5]$, $(C_5H_{12}N)_2[As(CHCl_3)Cl_5]$ etc.

Triclorura de arsen anhidră este un dizolvant al iodului, sulfului, fosforului, PBr_5, AsI_3, $SbCl_3$, SbI_3, $BiCl_3$, KI, HgI_2, $FeCl_3$. Are o constantă ebulioscopică mare (65,7), deci soluțiile obținute sînt conductibile.

Triclorura de arsen este un solvoacid acceptor de ioni Cl^- cu formarea anionilor $AsCl_4^-$, $AsCl_5^{2-}$ și $AsCl_6^{3-}$. Cu o solvo bază donoare de ioni Cl^- ca PCl_5, $TeCl_4$, RuHCl formează clorocomplecși : $(PCl_4)^+(AsCl_4)^-$, $(PCl_4)_2^+(AsCl_5)^{2-}$ sau $(PCl_4)_3^+(AsCl_6)^{3-}$.

Reacția de neutralizare între acidul nesolvatat, $AsCl_3$ și o bază nesolvatată $(CH_3)_2NCl$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, VCl_4, se poate urmări conductometric. Se formează săruri ca $KAsCl_4$, $(CH_3)_4NAsCl_4$, $(AsCl_2)^+(SbCl_6)^-$ (V. Gutmann — 1951, I. Lindquist și L. H. Anderson — 1955). O neutralizare acidobazică cu eliberarea dizolvantului se poate scrie :

$$(AsCl_2)^+ (SbCl_6)^- + [N(OH_3)_4] (AsCl_4)^- = [N(OH_3)_4]^+ (SbCl_6)^- + 2AsCl_3.$$

Întrebuințări. Triclorura de arsen după transformare în alte arsine ca de exemplu $ClAs(C_6H_5)_2$ a fost folosită ca gaz toxic. Este folosită în analiză reducînd-o cu clorură de staniu (II) sau acid hipofosforos. Datorită faptului că poate fi antrenată cu vapori de apă se poate separa arsenul de alte elemente prin distilare din soluție clorhidrică. Triclorura de arsen poate fi întrebuințată ca dizolvant fără acțiune chimică, pentru determinarea masei moleculare pe cale crioscopică.

Pentaclorura de arsen $AsCl_5$. Triclorura de arsen dizolvă clor în cantitate cu atît mai mare cu cît temperatura este mai joasă. Problema existenței pentaclorurii nu este definitivată (V. Gutmann — 1951).

Bromuri de arsen. *Tribromura de arsen* $AsBr_3$. Studii ebulioscopice, conductometrice și crioscopice arată că tribromura de arsen este singurul

compus al sistemului $AsBr_3-Br_2$ (N. A. Pusin și J. Makuc — 1938). Cu toate acestea, unii cercetători (Ya. A. Fialkov și Ya. P. Nazarenko — 1950—1951) invocă existența echilibrului :

$$AsBr_3 + Br_2 \rightleftarrows AsBr_5$$

G. S. Sérullas (1828) a preparat tribromura de arsen din elemente iar B. Oddo și U. Giachery (1923) au realizat reacția :

$$2As_2O_3 + 3S + 6Br_2 = 4AsBr_3 + 3SO_2$$

La temperatura ordinară bromura de arsen este un compus solid, incolor, cu miros aromatic. Se topește la 31,1°C, fierbe la 220°C. Are densitatea $d_{25}^{4} = 3{,}540$. Constanta crioscopică este 182. Crioscopic și ebulioscopic s-a stabilit formula $AsBr_3$. Prezintă un moment de dipol de 1,66 D. Conductanța specifică este $1{,}53 . 10^{-6}\ \Omega^{-1}$. Constanta dielectrică este 3,4 la 20°C și 9,3 la 35°C.

Structura tribromurii de arsen este piramidală cu arsenul în vîrf. Tribromura de arsen dă reacții de schimb cu bromul radioactiv, ceea ce dovedește caracterul său ionic. Distanța arsen-brom este 2,33 Å, unghiul brom-arsen-brom este 100°5′.

Se dizolvă în disulfură de carbon, tribromură de bor, tetraclorură de titan. Tribromura de arsen dizolvă tribromura de antimoniu și de aluminiu. Amestecul de triclorură de arsen și tribromură de arsen nu se poate separa prin distilare deoarece se formează compușii $AsCl_2Br$, $AsClBr_2$ pentru care s-au găsit frecvențe Raman diferite de ale constituenților.

Tribromura de arsen dizolvă o serie de ioduri L. Edeleanu — 1937) AsI_3, ZnI_2, AsI_2, SbI_3, $SbBr_3$, $SbCl_3$, $SnBr_4$, HgI_2. Se cunosc săruri derivate de la bromo-acizi ai arsenului (III) neizolați : $(CH_3)_4N(As_2Br_7)$, $(C_5H_6N)_2\ (As_3Br_{11})$, $C_2H_8N(AsBr_4)$, $(C_6H_8N)_3(As_2Br_9)$, $(C_5H_6N)_2(As_2Br_5)$, $(C_5H_6N)_5(As_2Br_{11})$.

Oxigenul la roșu o transformă în oxibromură de arsen. Apa formează oxibromură $2BrAsO.\ 3H_2O$ și final, acid arsenos și acid bromhidric. Formează compuși de adiție cu amoniacul ($AsBr_3 \cdot 3NH_3$, $AsBr_3 \cdot 7NH_3$), cu azida de sodiu $AsBr_3 \cdot 8N_3Na$.

Ioduri de arsen. Analiza termică a sistemului arsen-iod (E. Montignie — 1941) relevă existența compușilor AsI_3 stabilă și As_2I_4 instabilă.

Triiodura de arsen AsI_3. Prin acțiunea iodului asupra arsenului, a anhidridei arsenoase, sulfurii de arsen (III) sau a hidrogenului arsenat sau prin acțiunea unui compus de arsen asupra unei ioduri în soluție apoasă, se obține triiodura de arsen (Inorganic Syntheses —1939). Purificarea triiodurii de arsen se face prin sublimare sau recristalizare din disulfură de carbon, eter sau xilen.

Triiodura de arsen este un corp solid, roșu-oranj, care cristalizează în tăblițe hexagonale. O. Hassel a stabilit prin difracție de electroni

că are o structură tetraedrică cu distanța As—I = 2,54 Å și unghiul I—As—I de 98,30°. Densitatea sa este, 4,688 la 25°C. Momentul de dipol 0,96 D în disulfură de carbon și 1,83 D în dioxan a fost interpretat ca fiind datorit unor legături coordinative cu dizolvantul (P. A. Mac Cusker și B. C. Curran — 1942). Se topește la 138,6°C și fierbe la 400°C. Densitatea de vapori corespunde cu formula monomeră.

Triiodura de arsen dă reacții de schimb izotopic cu ^{131}I (Y. A. Fialkov și I. P. Nazarenko—1953—1955). Nu conduce curentul electric. Hidrolizează dînd o oxiiodură și final acid arsenic și iodhidric și chiar iod liber :

$$AsI_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HI$$

Se dizolvă în disulfură de carbon, cloroform, benzen, alcool absolut, eter, tetraclorură de carbon. Cu iodul, în prezența apei, are loc reacția de oxidare la pentaoxid de diarsen :

$$2AsI_3 + 5H_2O + 2I_2 = As_2O_5 + 10HI$$

Hidrogenul sulfurat în prezența apei precipită sulfura de arsen(III), iar acizii clorhidric, sulfuric, azotic, tot în prezența apei, pun în libertate iodul din triiodura de arsen. Cu amoniacul formează compuși de adiție : $AsI_3 . 4NH_3$, $AsI_3 . 12NH_3$, $AsI_3 . 3NH_3$.

Hidrogenul fosforat o descompune conform reacției :

$$AsI_3 + PH_3 = AsP + 3HI$$

Triiodura de arsen reacționează cu clorura de mercur (II), azotatul de argint, oxidul de cupru (I) :

$$4AsI_3 + 6H_2O + 3HgCl_2 = 2As_2O_3 + 3(HgI_2 \cdot 2HI) + 6HCl$$

$$2AsI_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HNO_3 + 6AgI$$

$$2AsI_3 + 3Cu_2O = As_2O_3 + 3Cu_2I_2$$

Triiodura de arsen formează compuși de adiție cu anilina, piridina și diferite arsine ($AsI_3 \cdot 3C_6H_5NH_2$, $AsI_3 \cdot 3C_5H_5N$, $AsI_3 \cdot (C_2H_5)_2AsI$ etc.). Cu bazele organice se formează săruri ale acizilor iodoarsenoși : $C_5H_6N(AsI_4)$, $C_9H_8NAs_2I_7$, $(C_5H_{11}N)_2$ $[As(CHCl_3)I_5]$ etc.

Triiodura de arsen este un compus toxic. Ea se utilizează în terapeutica scrofulei tuberculoase, a anemiei sifilitice, artritismului și a unor dermatoze.

Tetraiodura de diarsen As_2I_4. A fost preparată de T. Karantassis (1925) din elemente. E. Montignie (1941) a realizat sinteza pe baza reacției termice :

$$4AsI_3 + 2As = 3As_2I_4$$

Aceasta se poate realiza și în soluție de disulfură de carbon în tub închis între 150 și 190°C.

Tetraiodura diarsenică cristalizează în prisme roşii ca cireaşa. Este solubilă în disulfură de carbon, eter, cloroform şi alcool. Se topeşte la 130°C. Masa moleculară determinată ebulioscopic corespunde formulei As_2I_4. Iodul o transformă în triiodură. Tetraiodura este oxidabilă la aer. Apa o descompune în triiodură şi arsen.

COMBINAŢIILE OXIGENATE ALE ARSENULUI

Se cunoaşte cu siguranţă trioxidul de diarsen As_2O_3, tetraoxidul de diarsen As_2O_4 şi pentaoxidul de diarsen As_2O_5. Trioxidul de diarsen este anhidrida acidului arsenos de la care derivă arseniţi. Pentaoxidul este anhidrida acidului arsenic de la care derivă arsenaţi (tabelul 105). Tetraoxidul de diarsen poate fi considerat ca o anhidridă mixtă a acizilor arsenos şi arsenic sau ca o combinaţie dublă $As^{III}As^{V}O_4$, adică un arsenat de arsen.

Tabelul 105. **Compuşii oxigenaţi ai arsenului**

Gradul de oxidare	Oxizii	Acizii	Sărurile
+3	$As_2O_3 \rightleftarrows As_4O_6$ trioxid de diarsen anhidridă arsenoasă	H_3AsO_3 acid trioxoarsenic (III) acid ortoarsenos	Na_3AsO_3 ortoarseniţi
			$NaAsO_2$
		$HAsO_2$ acid dioxoarsenic (III) acid metaarsenos	metaarseniţi $Na_4As_2O_5$ piroarseniţi poliarseniţi
+4	As_2O_4		
+5	As_2O_5 Pentaoxid de diarsen Anhidridă arsenică	H_3AsO_4 acid tetraoxoarsenic (V) acid ortoarsenic	Na_3AsO_4 ortoarsenaţi
		$H_4As_2O_7$ (?) acid heptaoxodiarsenic (V) acid piroarsenic	$Na_4As_2O_7$ piroarsenaţi $NaAsO_3$ metaarsenaţi

Reacţiile oxizilor elementelor din grupa a V-a cu acizii şi bazele reprezintă un exemplu interesant de variaţie a proprietăţilor acide şi bazice (tabelul 106).

Trioxidul de diarsen As_2O_3 sau As_4O_6. A fost cunoscut din Evul Mediu sub numele de arsen alb. De la sfîrşitul secolului al XIV-lea a fost folosit ca toxic. Pentru aceleaşi motive s-a folosit ca şoricioaică. Compoziţia i-a fost stabilită de J. Proust, J. J. Berzelius (1811) şi J. J. Thomson (1815). Pentru proprietăţile sale se mai numeşte arsen sublimat.

Formare și preparare. Trioxidul de diarsen, anhidridă arsenoasă, arsenic se formează din elemente încălzind arsenul la 100°C în aer. Se mai prepară oxidînd arsina sau trisulfura de diarsen :

$$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$$

Tabelul 106. **Reacțiile oxizilor X_2O_3 cu acizii și bazele**

Oxidul	Solubilitatea în		Produsul obținut din soluție		Natura oxidului
	acid	bază	acid	bază	
N_2O_3	—	↑	—	Azotiți	Acidă
P_4O_6	—		—	Fosfiți	Acidă
As_4O_6		crește	$AsCl_3$ hidrolizabilă	Arseniți	Slab acidă
Sb_4O_6			Săruri bazice ca $(SbO)_2SO_4$	Antimoniți	Amfoteră
Bi_2O_3	crește ↓		Săruri bazice și normale $(BiO)_2SO_4$, $Bi(NO_3)_3$	—	Slab bazică

Prin termoliza arsenitului de argint sau a arsenatului de argint sau prin reducerea arsenatului de cupru cu hidrogen (50°C) sau oxid de carbon (300°C) se formează trioxid de diarsen.

Industrial se obține prin calcinarea arsenopiritei sau mispickelului :

$$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2SO_2$$

În industrie se lucrează într-un cuptor cu reverber sau mai bine într-un cuptor cilindric aproape orizontal care se rotește în jurul axei sale (cuptor rotitor). În acest ultim caz, aportul de căldură se obține pe de o parte prin arderea sulfului, arsenului și a altor elemente oxidabile ale minereului, iar pe de altă parte din gazele de combustie care provin dintr-un focar exterior și care traversează cuptorul în contracurent cu minereul. Anhidrida arsenoasă, cu dioxidul de sulf antrenate de aceste gaze, se condensează în una sau mai multe camere de cărămidă. Produsul astfel obținut este pulverulent și cenușiu. El conține arsen care nu a fost oxidat și cenușă ce provine din focarul cuptorului de gaze și din minereu. Se rafinează în retorte de fontă cu o parte superioară divizată în secțiuni demontabile. Se adaugă puțin oxid de cupru destinat să completeze oxidarea. În prima secțiune se formează o masă sticloasă, în a doua cristale prismatice și în a treia octaedrice. Ceea ce nu s-a condensat se prinde în camera de lemn unde se depune un depozit pulverulent. Impuritățile care mai există (antimoniu, trisulfură de diarsen și sulf) se separă printr-o sublimare în prezența hidroxidului de potasiu.

Trioxidul de diarsen octaedric se separă la condensarea vaporilor, în cursul unei sublimări lente pe un perete rece sub 310°C sau prin cristalizare dintr-o soluţie clorhidrică sau amoniacală (E. J e n c k e l —1929). Varietatea cubică, octaedrică sau cu aspect de porţelan se găseşte în natură ca arsenolit. La 221°C forma cubică se transformă reversibil în varietatea monoclinică. Cu ajutorul razelor X s-a determinat densitatea formei octaedrice care este 3,8689. Această varietate a anhidridei arsenoase sublimă. Pentru a o obţine în stare lichidă, trebuie încălzită sub presiune în tub închis. Prin răcire lichidul ia forma sticloasă. Punctul de topire este 275°C. Anhidrida arsenoasă octaedrică prezintă fenomenul de triboluminiscenţă, la cristalizare. În timpul creşterii, cristalele se presează şi se rup. Fenomenul este legat de prezenţa unor impurităţi (HCl, H_2SO_4, gelatină etc). Cristalele octaedrice cliveazǎ pe direcţia 111. Cu raze X s-a stabilit că în nodurile unei reţele de tip diamant se găsesc molecule As_4O_6. Anhidrida arsenoasă deşi este o substanţă omogenă nu are un punct de topire precis cerut de regula Ostwald (I. N. S t r a n s k i şi colab. — 1946—1949). Structura moleculei As_4O_6, asemănătoare moleculelor P_4O_6, are patru atomi de arsen în vîrful unui tetraedru legaţi prin cei şase oxigeni, cu distanţe As—As = 3,20 Å, As—O = 1,80 Å şi unghiuri As—O—As = =126° ± 3° şi O—As—O = 100° ± 1,5°. Forma cubică se dizolvă lent în apă mai puţin decît cea sticloasă (1,21 g la 100 g H_2O la 0°C). Acidul clorhidric măreşte solubilitatea.

Trioxidul de diarsen prismatic (monoclinic) a fost descoperit de F r. W ö h l e r (1832) în cuptorul unei uzine. F. C l a u d e t (1868) a găsit-o în natură. Se numeşte claudetit. A fost obţinută de H. D e b r a y (1864) în tub închis, vertical, încălzit la partea inferioară la 400°C şi cea superioară la 200°C. Cristalizează la răcire în partea inferioară forma sticloasă, la mijloc cea prismatică şi în partea superioară cea octaedrică.

Forma monoclinică se formează prin condensarea vaporilor sau din soluţii şi prin transformarea formei cubice. Se poate cristaliza dintr-o soluţie saturată de acid arsenos în vas închis la 250°C. Sub 200°C apar cristale cubice.

Această varietate care cristalizează după direcţia 010, are duritatea 2,5 şi densitatea 4,15. Punctul de topire aproximativ, în tub închis, este 315°C. Claudetitul se găseşte în natură deşi este forma metastabilă la temperatura obişnuită. Prin sublimare, forma prismatică trece în octaedrică. În prezenţa apei arsenolitul trece în claudetit.

Trioxidul de diarsen amorf sau sticlos se obţine prin topire în tub închis sub presiunea sa de vapori sau condensînd vaporii pe o suprafaţă încălzită la 400°C. Are duritatea 3 în scara Mohs şi densitatea 3,703 la 20°C. Forma sticloasă se transformă în cea porţelănoasă, rapid la 100°C, şi în prezenţa apei. Forma sticloasă (cea mai puţin stabilă) se dizolvă în apă mai mult decît cea octaedrică. Acidul clorhidric măreşte solubilitatea.

Din soluția clorhidrică saturată se depun cristale octaedrice. Transformările formelor sticloasă și prismatică în octaedrică sînt exoterme :

$$As_4O_6(\text{amorf}) \longrightarrow As_4O_6\ (\text{cubic}) \qquad \Delta H = -5{,}3\ \text{kcal}$$

Solubilitatea în apă a formei sticloase (33 g/l) este mai mare decît a formei cubice (17 g/l) conform regulii generale (C. W i n c k l e r). Aceasta explică de ce transformarea oxidului sticlos în oxid cristalin este favorizată de prezența apei care dizolvă pe prima (forma metastabilă mai solubilă) și lasă să se depună a doua (H. C o p a u x).

Proprietăți fizice. Forma cubică metastabilă are punctul de topire 272,1°C, iar cea monoclinică stabilă 312,3°C. Punctele de fierbere sînt cuprinse între 457,2 și 500°C. Anhidrida arsenoasă este volatilă la încălzire, ceea ce permite separarea de alte minerale. Mirosul de usturoi pare datorit unor impurități reducătoare. Densitatea de vapori, determinările ebulioscopice și crioscopice în benzen, confirmă formula As_4O_6. La 800°C acestea încep să se disocieze, iar la 1800°C sînt total disociate în As_2O_3. Corelația celor trei forme în funcție de presiune și temperatură este prezentată în fig. 224 (A. S m i t s și E. B e l j a a r s — 1931—1934). Anhidrida arsenoasă se dizolvă greu în dizolvanți organici (0,44 g la 100 g alcool etilic). Forma sticloasă se dizolvă 0,45 g în 100 g eter și cea cubică numai 0,02 g la 17°C.

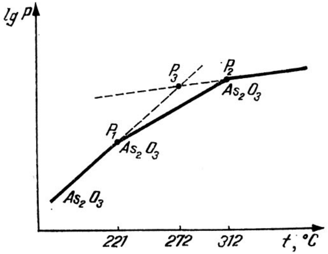


Fig. 224

Solubilitatea oxizilor As_4O_6 ai elementelor din grupa V-a principală în apă descrește în ordinea $P_4O_6 > As_4O_6 > Sb_4O_6 > Bi_2O_3$. Și alte proprietăți fizice ale acestor oxizi prezintă o variație continuă. Anhidrida arsenoasă este diamagnetică. Nu conduce curentul electric nici măcar în stare topită. Are un moment de dipol de $0{,}13 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S.

Proprietăți chimice. Deși formarea anhidridei arsenoase are loc cu o degajare puternică de căldură, totuși este foarte ușor de redus. Anhidrida arsenoasă este redusă de hidrogen începînd de la 185°C. Fluorul o atacă la temperatura ordinară. Cu clorul, la temperatură înaltă, formează triclorură de arsen, iar cu bromul reacționează astfel :

$$2As_2O_3 + 3Br_2 = 2AsBr_3 + As_2O_5 + 1/2\ O_2$$

În prezența iodului la cald se formează triiodură de arsen. În prezența apei, halogenii o oxidează la acid arsenic :

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2HO^- \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 2I^- + H_2O$$

În prezența carbonatului acid de sodiu care stabilește un pH 7—10 și neutralizează acidul iodhidric oxidarea este cantitativă. Oxigenul oxidează trioxidul de diarsen la 400—480°C, sulful îl trece în disulfură de diarsen, sau la 700°C în trisulfură de diarsen, pe cînd carbonul, siliciul și azotura de bor îl reduc :

$$As_2O_3 + O_2 \rightleftarrows As_2O_5$$

$$2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$$

$$As_2O_3 + 3C = 1/2\ As_4 + 3CO$$

Este de asemenea redus de metale alcaline, zinc, magneziu iar cu cuprul între 600 și 800°C formează Cu_3As, Cu_2O, $Cu_2As_2O_7$ și cu nichelul la 600°C formează un piroarsenat $Ni_2As_2O_7$.

Trioxidul de diarsen reacționează cu acidul clorhidric și fluorhidric formînd halogenurile respective. Cu hidrogenul sulfurat în soluție de acid clorhidric formează trisulfură de diarsen. Anhidrida arsenoasă reacționează cu monoclorura de sulf la 120°C și cu iodura de azot conform reacțiilor :

$$6S_2Cl_2 + 2As_2O_3 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

$$3As_2O_3 + 2N_2H_3I_3 + 6H_2O = 3As_2O_5 + 6HI + 4NH_3$$

Acidul azotic în prezența urmelor de acid arsenos o oxidează la acid arsenic :

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Triclorura de fosfor la 110°C o transformă în triclorură de arsen și anhidridă fosforică, iar cu acidul fosforic concentrat la cald formează $As_2O_3.P_2O_5$ sau $AsPO_4$, care relevă caracterul metalic al arsenului. Trioxidul de diarsen se dizolvă în anhidrida acetică formînd $(CH_3COO)_3As$, care se topește la 82°C și se descompune cu apa formînd acid acetic și anhidridă arsenoasă. Disulfura de arsen, azotura de bor și oxidul de carbon reduc anhidrida arsenoasă la arsen. :

$$8As_2O_3 + 6As_2S_2 = 7As_4 + 12SO_2$$

Anhidrida arsenoasă are un caracter oxidant, deoarece poate fi redusă la arsen sau hidrogen arsenat. Anhidrida arsenoasă este redusă la arsen de o soluție clorhidrică de clorură de staniu (II) (reacția Bettendorf — 1870) de acidul hipofosforic, de hidrura de paladiu :

$$As_2O_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = 1/2\ As_4 + 3SnCl_4 + 3H_2O$$

$$As_2O_3 + 3KH_2PO_2 = 1/2\ As_4 + 3KH_2PO_3$$

Hidrogenul născînd format din acizi și metale (Zn, Sn, Mg) sau prin acțiunea apei asupra amalgamelor alcaline sau în cursul electrolizei acidului arsenos reacționează cu anhidrida arsenoasă și formează hidrogen arsenat gazos sau solid.

Este redusă de substanţele organice. Cu acetatul de potasiu se formează oxidul de cacodil :

$$4CH_3CO_2K + As_2O_3 = 2CO_2 + 2K_2CO_3 + (CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2$$

Oxidul de cacodil este un lichid incolor, cu miros urît şi ameţitor, foarte toxic.

Anhidrida arsenoasă poate avea rolul unui reducător, deoarece se poate oxida la anhidridă arsenică sau acid arsenic în prezenţa apei. Apa oxigenată, hipocloriţii, cloramina, periodaţii metalelor alcaline, permanganatul de potasiu, acidul cromic, acidul azotic oxidează anhidrida arsenoasă. Iodaţii, cloraţii, acidul bromic sînt reduşi. Hexacianoferatul (III) de potasiu în soluţie alcalină este redus la hexacianoferat (II) de potasiu. Sărurile de fier (III), iodul, oxidează trioxidul de diarsen la acid arsenic în soluţie apoasă :

$$4Fe^{3+} + As_2O_3 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4H^+ + 4Fe^{2+}$$

$$2I_2 + As_2O_3 + 5H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_4 + 4H^+ + 4I^-$$

Ultima reacţie este reversibilă, întrucît potenţialele sistemelor As(III)/As (V) şi I/I^- sînt vecine în mediul acid. Oxidarea de către hipocloriţii metalelor alcaline este de asemenea cantitativă :

$$As_2O_3 + 2CaOCl_2 = As_2O_5 + 2CaCl_2$$

Clorura de aur (III) este redusă la AuCl sau aur metalic, iar azotatul de argint amoniacal la argint :

$$As_2O_3 + 2Ag_2O = As_2O_5 + 4Ag$$

Soluţia de arsenit de sodiu reduce sărurile de mercur (II) la săruri de mercur (I), cele de taliu (III) la săruri de taliu (I), transformă sulfura de cupru (II)în sulfură de cupru (I) şi tioarsenat de sodiu Na_3AsSO_3. Cu dioxid de plumb se formează arsenat de plumb. Anhidrida arsenoasă reduce hidroxilamina la amoniac şi iodoformul la iodură de metilen :

$$CHI_3 + Na_3AsO_3 + NaOH = CH_2I_2 + NaI + Na_3AsO_4$$

În apă, anhidrida arsenoasă se comportă ca un acid slab cu $K_{25} = 5.10^{-10}$ Cu bazele poate forma arseniţi sau arsenaţi. Prin topire cu hidroxid de sodiu are loc reacţia :

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + H_2O + 2H_2$$

Se pare că aici ar fi vorba de o dismutaţie cu formare de arsen ca şi în alte cazuri (CaO, MgO, ZnO, FeO). Multe baze se comportă faţă de acidul arsenos ca adsorbanţi. Proprietăţi adsorbante speciale au hidroxidul de fier (III) proaspăt precipitat şi hidroxidul de magneziu (II). Anhidrida arsenoasă acţionează drept catalizator la descompunerea apei oxigenate. La oxidarea anhidridei sulfuroase măreşte puterea catalitică a oxidului de fier (III). Pentru catalizatorii pe bază de platină şi vanadiu este o otravă.

Anhidrida arsenoasă poate fi recunoscută prin colorația galbenă ca lămîia pe care o capătă cînd este umectată cu o soluție de azotat de argint și este expusă vaporilor de amoniac. :

$$As_2O_3 + 6\ AgNO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = 2Ag_3AsO_3 + 6NH_4NO_3$$

Expus vaporilor de acid iodhidric, As_2O_3 sublimat ia o culoare galbenă (AsI_3), care dispare sub acțiunea amoniacului :

$$AsI_3 + 4NH_3 = [As(NH_3)_4]I_3$$

și reapare sub acțiunea acidului clorhidric gazos.

P r o p r i e t ă ț i f i z i o l o g i c e. Trioxidul de diarsen are un gust dulceag și metalic neplăcut. El produce excitații locale (vărsături) și coroziuni (catar intestinal, diaree) însoțite de dureri mari. Pătruns în mediu intern el provoacă leziuni la rinichi (sînge și zahăr în urină), în ficat (depunere de grăsime) și în aproape toate organele : vase, ochi, inimă, creer. În doze progresive (pînă la 0,4 g zilnic) provoacă senzație plăcută de putere și sănătate. Trebuie combătute intoxicațiile cronice în unele industrii prin măsuri de protecția muncii. Ca antidot se administrează oxidul de magneziu, cu care formează un compus insolubil sau hidroxidul de fier (III) proaspăt precipitat cu care formează un produs de adsorbție.

Î n t r e b u i n ț ă r i. Este un etalon pentru prepararea soluțiilor de dozare a iodului. Servește la fabricarea acidului arsenic și a arsenaților. În industrie servește la fabricarea pigmenților colorați ca orpimentul (As_2S_3), verdele lui C.W. Scheele sau arsenitul de cupru. Verdele lui G. Schweinfurth sau verdele de Paris are o compoziție apropiată de a unui acetatoarsenit de cupru $(CH_3COO)_2Cu.3Cu(AsO_2)_2$ de la care se cunosc omologii formic, propionic și butiric.

Se utilizează la combaterea ciumei. Introdus într-o masă de sticlă topită, transformă silicații de fier (III), puternic colorați, în săruri de fier (II) practic incolore. Pentru aceasta i s-a dat numele de „săpunul sticlarilor". Se utilizează pentru conservarea pieilor, blănurilor, animalelor împăiate etc.

Acidul arsenos. Acidul arsenos liber nu a fost separat. Anhidrida arsenoasă se dizolvă lent în apă cu formare de acid metaarsenos și arsenos :

$$As_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HAsO_2$$

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2As(OH)_3$$

Viteza de dizolvare crește proporțional cu rădăcina a patra din concentrațiile ionilor H^+ și HO^-. Soluția în apă pură are un caracter slab acid. O soluție saturată la rece corespunde la un pH $\sim$ 6,6 și o normalitate 0,2 N de acid arsenos H_3AsO_3. (fig. 225).

Proprietăți fizice. Sărurile corespunzătoare anhidridei arsenoase se numesc arsenați (III) sau arseniți. Se cunosc tipurile orto M_3AsO_3 meta $MAsO_2$ și chiar piro $M_4As_2O_5$. Ultimii sînt mai rari și mai dificil de preparat. S-au descris și cîțiva poliarseniți de tipul $M_2As_4O_7$.

Ar trebui admisă existența în soluția trioxidului de diarsen a acizilor ortoarsenos H_3AsO_3, metaarsenos $HAsO_2$ și piroarsenos $H_4As_2O_5$. De fapt nici unul nu a fost izolat în stare solidă. Cînd se evaporă soluția de trioxid de diarsen chiar la temperatură joasă se separă As_2O_3.

Studiul crioscopic al soluțiilor de anhidridă arsenoasă arată existența acizilor de formulă $HAsO_2$ sau H_3AsO_3. Din conductibilitatea electrică a soluțiilor alcaline de anhidridă arsenoasă s-a pus în evidență numai existența metaarsenitului de sodiu $NaAsO_2$ corespunzător anionului AsO_2^-. Potențialul normal al reacției :

$$H_3AsO_3 + H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$$

este $E = 0{,}574$ V. Acidul arsenos este un acid slab. Înroșește slab turnesolul și acționează slab asupra fenolftaleinei. Astăzi se admit formulările H_3AsO_3 sau $As(OH)_3$, ce corespund unui ortoacid, $HAsO_2$ sau $AsO(OH)$ adică formula unui metaacid și formula unui hexahidroxiacid $H_3\ [As(OH)_6]$. Aceasta se justifică astfel : un ortoacid se poate disocia în două feluri ca un amfoter :

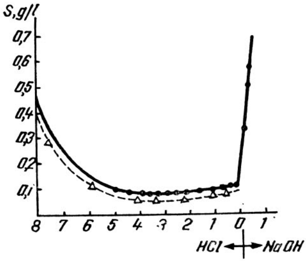


Fig. 225

$$As^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows AsO_3^{3-} + 3H^+$$

În soluții acide echilibrul este deplasat spre stînga, există ioni As^{3+} comparabil cu Sb^{3+} și Bi^{3+}. Deci în soluții acide există de pildă AsF_3 și $AsCl_3$, care prin electroliză depun arsen la catod. În soluții bazice se formează arseniți. Aceasta arată că acidul arsenos $As(OH)_3$ se poate comporta atît ca acid cît și ca bază. El se poate ioniza într-un domeniu, nu prea îndepărtat de punctul neutru, în două moduri :

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^+$$

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^-$$

O astfel de substanță se numește amfolit. Starea echilibrului depinde de concentrația ionilor de hidrogen. În soluție acidă la $pH < 4$ predomină cationii $As(OH)_2^+$, în soluție bazică la $pH > 5$ predomină anionul $As\ (OH)_2O^-$ La punctul izoelectric pH 4,61, concentrația ionilor pozitivi este egală cu a celor negativi (L. Michaelis — 1910). Electrolizînd amfolitul la $pH < 4{,}61$, el migrează la catod, iar la $pH > 4{,}61$ el migrează la anod. La pH 4,61 amfolitul nu migrează, conductibilitatea soluției este minimă. La punctul izoelectric solubilitatea amfolitului este minimă și el se găsește sub formă neionizată :

$$As(OH)_2^+ + As(OH)_2O^- = As_2O_3 + 2H_2O$$

Constantele de disociere prime ca acid şi ca bază sînt : $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ şi $K_b \approx 10^{-14}$. Căldurile de neutralizare, studii de conductibilitate şi existenţa sărurilor $M'AsO_2$ pledează pentru existenţa unui monoacid, adică al unui metaacid conform echilibrelor :

$$AsO^+ + HO^- \rightleftarrows HAsO_2 \rightleftarrows AsO_2^- + H^+$$

Neutralizînd soluţia de anhidridă arsenoasă cu o bază puternică şi urmărind conductometric procesul se pune în evidenţă un singur punct unghiular care corespunde la o moleculă de hidroxid pentru un atom de arsen, adică se relevă existenţa unui acid monobazic.

Numai existenţa ortoarseniţilor pledează pentru existenţa acidului ortoarsenos. Rezultă că în soluţie apoasă arseniţii metalelor alcaline sînt puternic hidrolizaţi. Aceştia sînt singurii solubili.

Prin dializă, H. Brintzinger şi H. G. Beier (1935) arată că este vorba de un hexahidroxoacid implicat în echilibrele :

$$[As(OH)_2(OH_2)_4]^+ + HO^- \rightleftarrows H_2O + H_3[As(OH)_6] = As(OH)_3(OH_2)_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [As(OH)_4(OH_2)_2]^- + H^+$$

Acidul arsenos există ca monomer în soluţii diluate, pe cînd în soluţii concentrate (0,2 mol/l) există forme condensate : dimetaarsenos, trimetaarsenos şi piroarsenos. Pentru existenţa acidului dimetaarsenos care ar putea fi considerat ca un produs de adiţie al ionilor hidroxid cu anhidrida arsenoasă :

$$As_2O_3 + HO^- \rightleftarrows HAs_2O_4^-$$

pledează existenţa sărurilor $KHAs_2O_4$ şi $K_2As_2O_4$ precum şi determinări crioscopice (E. Cornec – 1913). Acidul trimetaarsenos $H_3As_3O_6$ se pare că a fost pus în evidenţă pe baza studiului solubilităţii anhidridei arsenoase în prezenţa apei şi a hidroxidului de sodiu :

$$3As_2O_3 + 2HO^- + H_2O \rightleftarrows 2H_2As_3O_6^-$$

B. Stehlik (1949) consideră că în ambele cazuri în structura moleculei există legături de hidrogen. Un acid piroarsenos este cunoscut prin sărurile sale $M'_4As_2O_5 \cdot 6H_2O$ (M = Na, K, Mg, Ba, Sr).

În reacţia dintre anhidrida arsenoasă şi Si $(OC_2H_5)_4$ la 220°C se formează un triester $As(OC_2H_5)_3$. Se cunosc săruri ale metalelor monovalente, trimetalice, dimetalice şi monometalice : M'_3AsO_3, M'_2HAsO_3 şi $M'H_2AsO_3$. Spectrul Raman nu scoate în evidenţă legătura As—H. Scăderea crioscopică la titrarea cu o bază pune în evidenţă numai o treaptă, ceea ce justifică formularea $HAsO(OH)_2$.

Proprietăţi chimice. Arseniţii ca şi azotiţii se comportă şi ca oxidanţi şi ca reducători. Cele două sisteme oxido-reducătoare la care dau naştere se pot scrie :

$$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftarrows As + 3H_2O \qquad E^\circ = 0{,}30 \text{ V la } pH\ 0$$
$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O \qquad E^\circ = 0{,}49 \text{ V la } pH\ 1$$

Aceste valori arată că arseniţii acţionează mai ales ca reducători.

Oxigenul oxidează acidul arsenos şi arseniţii la acid arsenic sau arsenaţi (V). Ozonul oxidează şi el acidul arsenos. Apa oxigenată acţionează în prezenţa carbonaţilor acizi ai metalelor alcaline. Clorul, hipocloriţii, bromul şi iodul acţionează şi ei asupra acidului arsenos :

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

Acidul azotic, permanganatul de potasiu în mediu acid sau alcalin au acţiune oxidantă :

$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftarrows 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Acidul arsenos a fost redus la arsen metalic cu hidrogen molecular, acid hipofosforic, clorură de mercur (I), triclorură de titan, cupru metalic în soluţie clorhidrică (reacţia H. Reinsch — 1841). Hidrogenul născînd reduce acidul arsenos la hidrogen arsenat. Se mai poate reduce catodic sau în mediu alcalin cu zinc, fier sau amalgam de sodiu.

Sărurile acidului arsenos, arseniţii se obţin neutralizînd acidul cu o bază (cei ai metalelor alcaline) sau prin dublă descompunere (cei ai metalelor alcalino-pămîntoase). Arseniţii metalelor alcaline se dismută la încălzire în arsenaţi şi arsen. Arsenaţii cristalizează greu din soluţii şi formulele lor sînt controversate. Bazele slabe puţin solubile ca hidroxidul de magneziu şi de fier se combină direct cu anhidrida arsenoasă în prezenţa apei spre a da arseniţi insolubili, deci netoxici. Arseniţii insolubili se prepară din arsenitul unui metal alcalin cu o sare :

$$AsO_2^- + 3Ag^+ + 2OH^- = Ag_3AsO_3 + H_2O$$

Arsenitul galben de argint este solubil în amoniac :

$$Ag_3AsO_3 + 6NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_3AsO_3 + 6H_2O$$

Prin fierberea soluţiei precipită argintul, iar arsenitul se oxidează la arsenat :

$$[Ag(NH_3)_2]_3AsO_3 + H_2O = AsO_4^{3-} + [Ag(NH_3)_2]^+ + 2NH_4^+ + 2NH_3 + 2Ag$$

Cu arsenitul unui metal alcalin, o sare de cupru (II) precipită verdele lui Scheele $CuHAsO_3$, care a fost utilizat ca pigment. Cînd sarea de cupru este un acetat precipită sarea dublă $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ numită „verdele lui Schweinfurt” sau „verdele de Paris” pigmentat mai strălucitor decît primul.

Prin metoda resturilor F. A. H. Schreinemakers şi W. C. Baat (1917) au pus în evidenţă metaarsenitul $NaAsO_2$, piroarsenitul $Na_4As_2O_5$ şi poliarsenitul de sodiu $Na_{10}As_4O_{11}$. De asemenea s-au pus în evidenţă ortoarsenitul K_3AsO_3 şi poliarseniţii de potasiu $K_2As_4O_7$ şi $K_6As_4O_9$. Aceşti compuşi nu se pot recristaliza după dizolvare în apă.

Arseniţii metalelor alcaline au caracter bazic în soluţie din cauza hidrolizei :

$$K_3AsO_3 + 2HOH = 3K^+ + 2OH^- + H_2AsO_3^-$$

Arseniţii sînt reduşi la calcinare de cărbune cu separare de arsen şi uneori arsenuri. Arseniţii metalelor alcaline se dizolvă în apă. Ceilalţi arseniţi se dizolvă în acid clorhidric care determină separarea de anhidridă arsenoasă. În soluţie alcalină, arseniţii metalelor alcaline fixează oxigen. Acidul cromic favorizează această reacţie. Arseniţii sînt reduşi de hidrogen născînd la hidrogen arsenat. Acidul ortoarsenos se găseşte în echilibru tautomer cu acidul arsinic, echilibrul fiind deplasat spre stînga :

$$As(OH)_3 \rightleftarrows O \leftarrow As(H)(OH)_2$$

La prima formă corespund ortoarseniţii metalici pe cînd la forma asimetrică, acizii arsinici substituiţi $R-AsO(OH)_2$ obţinuţi prin oxidarea arsinelor primare.

R e c u n o a ş t e r e ş i d e t e r m i n a r e . Încălzind anhidrida arsenoasă cu acetat de potasiu anhidru se formează oxidul de cacodil cu miros neplăcut. Anhidrida arsenoasă este redusă de hidrogenul născînd formînd arsină. Aceasta se poate disocia formînd un inel de arsen metalic solubil în soluţia de hipoclorit a unui metal alcalin (reacţia Marsh) sau poate reacţiona cu azotatul de argint (reacţia Guthzeit). În mediu acid, sărurile arsenului trivalent precipită cu hidrogenul sulfurat trisulfura de diarsen solubilă în hidroxizi, sulfuri şi polisulfuri alcaline. Iodul oxidează cantitativ arseniţii, în prezenţa carbonatului acid, acceptor de protoni :

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 2HI$$

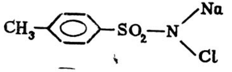
$$As_2O_3 + 4NaHCO_3 + 2I_2 \rightleftarrows As_2O_5 + 4NaI + 4CO_2 + 2H_2O$$

Gravimetric arsenul trivalent se determină ca sulfură. Volumetric se poate titra cu brom, iod, bromat de potasiu, permanganat, săruri de ceriu (IV) (G. C h a r l o t şi D. B e z i e r — 1945), în mediu acid :

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 3As_2O_5 + 2KCl + 2HBr$$

$$AsH_3 + 8Ce(SO_4)_2 + 4H_2O = 4Ce_2(SO_4)_3 + H_3AsO_4 + 4H_2SO_4$$

În mediu neutru se poate titra cu iod, cloramină T şi permanganat :



$$+ As^{3+} + 2H^+ = R-NH_2 + Na^+ + As^{5+} + Cl^-$$

Arsenul trivalent se mai poate doza electrolitic, gazvolumetric, polarografic.

Î n t r e b u i n ţ ă r i. Arseniţii sînt toxici ca şi anhidrida arsenoasă şi sînt supuşi unei legislaţii speciale. Verdele de Schweinfurt este un amestec de arsenit şi acetat de cupru $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$, iar verdele lui Scheele este un amestec de arseniţi bazici cu arsenit normal de cupru $Cu_3(AsO_3)_2$ şi metaarsenit de cupru $Cu(AsO_2)_2$. Aceşti pigmenţi minerali

au fost folosiţi pentru colorarea tapetelor. S-a constatat însă că pot avea loc intoxicări datorită reducerii arsenitului de cupru de către mucegai, cînd se formează hidrogen arsenat, volatil şi foarte otrăvitor. Verdele de Paris se mai foloseşte în horticultură ca insecticid.

Pentaoxidul de diarsen. A fost descoperit de K. W. Scheele (1775), compoziţia lui fiind studiată prima dată de J. Proust (1799).

Preparare. Pentaoxidul de diarsen nu se poate prepara prin oxidarea directă a arsenului în aer, deoarece se formează trioxid de diarsen. Se formează la oxidarea anhidridei arsenoase cu clor sau brom (E. Montignie — 1942):

$$2As_2O_3 + 3Br_2 = 2AsBr_3 + As_2O_5 + 1/2\,O_2$$

Este mai simplu să se oxideze anhidrida arsenoasă cu acid azotic de densitate 1,35 într-un balon cu refrigerent ascendent :

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO + NO_2$$

În industrie, pentru a nu pierde acidul azotic se oxidează vaporii nitroşi cu un curent de aer într-o coloană cu talere :

$$NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2HNO_3$$

Astfel se poate considera că acidul azotic are rol de catalizator ca în camerele de plumb. Anhidrida arsenică se prepară prin deshidratarea hidraţilor $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ şi $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$.

Proprietăţi fizice. Pentaoxidul de diarsen este un compus solid alb, opac, amorf. Densitatea este imprecis cunoscută (3,7—4,3). Se disociază termic în trioxid de diarsen şi oxigen (C. Duval — 1950) :

$$2As_2O_5 \rightleftarrows As_4O_6 + 2O_2$$

Structura moleculei în stare gazoasă nu se cunoaşte. Se crede că este asemănătoare aceleia a anhidridei fosforice P_4O_{10}. La temperaturi joase are moment de dipol nul. Nu se volatilizează prin încălzire, ca pentaoxidul de difosfor, deoarece se descompune termic în trioxid de diarsen şi oxigen.

Proprietăţi chimice. Pentaoxidul de diarsen este higroscopic, transformîndu-se în acid arsenic. Este destul de solubil în apă. Hidrogenul, sulful, fosforul, carbonul, plumbul, zincul şi metalele alcaline îl reduc la arsen sau arsenuri metalice. Absoarbe acid clorhidric cu formare de triclorură de arsen şi hidrogen sulfurat cu formare de pentasulfură de diarsen. Cu amoniacul formează un compus de adiţie $As_2O_5 \cdot 3NH_3$. Reacţionează cu pentaclorura de fosfor conform reacţiei :

$$As_2O_5 + 5PCl_5 \rightleftarrows 2AsCl_3 + 5POCl_3 + 2Cl_2$$

Pentaoxidul de diarsen este un oxidant faţă de derivaţii halogenaţi ai metalelor alcaline eliberînd halogeni şi formînd un amestec de anhidridă arsenoasă şi arsenat.

Pentaoxidul de diarsen catalizează oxidarea dioxidului de sulf la trioxid şi măreşte acţiunea catalitică a oxizilor de fier. Otrăveşte platina şi catalizatorii pe bază de vanadiu (I. P. Mukhlenow — 1952—1953).

Acizii arsenici. Prin analogie cu fosforul sînt de așteptat următorii acizi : acidul ortoarsenic $As_2O_5 \cdot 3H_2O$ sau H_3AsO_4, acidul piroarsenic $As_2O_5 \cdot 2H_2O$ sau $H_4As_2O_7$ și acidul metaarsenic $As_2O_5 \cdot H_2O$ sau $HAsO_3$.

Din curbele de solubilitate ale sistemului $As_2O_5 - H_2O$ (A. Simon și E. Thaler —1941, V. Kolarow —1941) (fig. 226) cît și din studiul presiunii de vapori rezultă existența hidraților $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ sau $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ și $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ sau $H_5As_3O_{10}$.

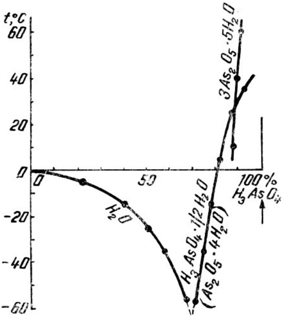


Fig. 226

În literatură s-au descris mai mulți hidrați. Hidratul $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ se obține, sub forma unei mase pulverulente albă, prin deshidratarea $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ între 120 și 148°C, sau lăsînd să cristalizeze $As_2O_5 \cdot 3H_2O$ (F. Fehér și G. Morgenstern — 1937).

Hidratul $As_2O_5 \cdot 2H_2O$ corespunzător acidului piroarsenic presupus de H. Kopp (1856) se pare că nu există în stare liberă.

Hidratul $As_2O_5 \cdot 3H_2O$ corespunzător acidului ortoarsenic H_3AsO_4 se obține încălzind și agitînd pentaoxidul de diarsen cu $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$.

Încălzind soluțiile de acid arsenic la 150°C pentru a le concentra și amorsînd cristalizarea cu $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$, la răcire cristalizează hidratul $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ sau $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$.

A. Simon și E. Thaler (1927 — 1941) susțin că în cursul răcirii (la —20 sau —30°C) acidul arsenic concentrat la 120°C pînă la compoziția $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, se separă $As_2O_5 \cdot 7H_2O$ sau H_7AsO_6 care se poate scrie $H_3AsO_4 \cdot 2H_2O$ sau $H[As(OH)_6]$ (V. Auger).

Concentrînd soluția de pentaoxid de diarsen As_2O_5 prin evaporare se separă $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$ (sau $H_4As_2O_7 \cdot 3H_2O$) care se topește la 100°C. Peste 100°C acesta pierde apa și se transformă în H_3AsO_4. La temperatură mai înaltă sau în vid se deshidratează intern trecînd în anhidridă arsenică care pierde în continuare oxigenul.

$$2H_3AsO_4 \rightleftarrows As_2O_5 + 3H_2O$$

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2 \qquad \Delta H = 64\ \text{kcal}$$

După H. Brintzinger în soluție 1N la $pH > 13$ există ioni $[AsO_4(OH_2)_{12}]^{3-}$ între valorile $7 < pH < 11$ există ioni $[HAsO_4(OH_2)_6]^{2+}$ și sub pH 6 ioni $[H_2AsO_4(H_2O)_2]^-$.

Hidratul $H_3AsO_4 \cdot 2H_2O$, care se separă din soluția de anhidridă arsenică la —30°C, se consideră ca indicînd acidul ipotetic $H_7[AsO_6]$, acidul

de bază al unor heteropoliacizi. Astfel, de la această formulă ar deriva acidul dodecamolibdoarsenic : $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$, a cărui sare de amoniu este : $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

Acidul ortoarsenic. A fost descoperit de K. W. Scheele (1776). Formarea acidului ortoarsenic are loc în reacţiile de oxidare a anhidridei arsenoase în prezenţa apei cu halogeni, compuşi oxigenaţi ai clorului, apă regală, acid azotic, acid cromic, permanganaţi, clorură de aur (III). Triclorura de arsen cu apa de clor şi trisulfura de diarsen cu apa de brom se oxidează la arsenat. Industrial, acidul arsenic se prepară oxidînd anhidrida arsenoasă cu apă regală, clor sau cu acid azotic de densitate 1,35 :

$$As_2O_3 + 2NO_3^- + 2H_2O = 2H_2AsO_4^- + 2NO + 1/2\,O_2$$

După o concentrare mai avansată se formează cristale $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ sau $As_2O_5 \cdot 4H_2O$.

Proprietăţi fizice. Densitatea acidului arsenic la 20°C este 1,144. Potenţialul normal al reacţiei :

$$H_3AsO_3 + H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \text{ este } E = 0{,}574 \text{ V la } 18°C.$$

Soluţiile de pentaoxid de diarsen conţin un acid $O \leftarrow As(OH)_3$ analog acidului fosforic. Urmărind termochimic neutralizarea acidului cu hidroxid de sodiu s-au pus în evidenţă treptele unui triacid. Prin determinări de conductibilitate ale unor săruri în soluţie, prin titrare potenţiometrică în raport cu diferiţi electrozi, prin scăderea punctului de topire la titrare sau a variaţiei coeficientului de viscozitate nu s-au putut pune în evidenţă totdeauna cele trei trepte (fig. 227). Faţă de heliantină (pH 3,5) este un monoacid, faţă de fenolftaleină (pH 8,5) este un diacid şi faţă de albastru solubil Poirrier C_4B un triacid. A treia treaptă de disociere este mai greu de pus în evidenţă, ca şi în cazul acidului fosforic. Căldurile de neutralizare sînt 15; 12,6 şi 8,3 kcal. Spectrul Raman indică predominarea pseudoformei $OAs(OH)_3$ asupra formei acide H_3AsO_4, deoarece banda de la 3470 cm^{-1} corespunzătoare frecvenţei de vibraţie a legăturii OH este foarte puternică.

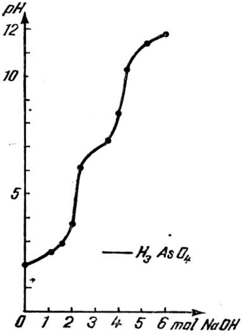
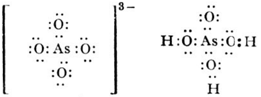


Fig. 227

Susceptibilitatea magnetică a arsenatului de sodiu confirmă existenţa unui oxigen dublu legat. Lucrări noi (P. R. Gupta şi P. C. Guha—

1948) indică o structură tetraedrică cu arsen în centru și legături As—O = = 1,738—1,878 Å :



AsO_4^{3-} H_3AsO_4

Acidul ortoarsenic are o tărie medie mai slabă decît acidul ortofosforic. Constantele de disociere, nu totdeauna concordante, sînt K_1 = = 4,45· ·10^{-3} la 25°C, K_2 = 8,3·10^{-8} la 25°C și K_3 = 4,5·10^{-12} la 20°C.

Proprietăți chimice. Acidul arsenic ca și pentaoxidul de diarsen sînt mai puțin stabili decît compușii corespunzători ai fosforului, deci sînt oxidanți mai puternici decît aceștia. Puterea oxidantă se manifestă de la temperatura obișnuită. Acidul arsenic poate fi redus la acid arsenos, arsen metalic și hidogen arsenat, deci este un oxidant. Acidul arsenic poate fi redus electrolitic la arsenit sau arsen elementar pe catod de platină în mediu acid sau pe catod picător de mercur în mediu amoniacal. El poate fi redus la hidrogen arsenat pe catod picător de mercur sau de plumb. Acidul arsenic este redus uneori de hidrogenul născînd (zinc și acid, electrolitic la catod, apa asupra amalgamului de sodiu) la hidrogen arsenat. Acizii clorhidric, bromhidric și iodhidric concentrați îl reduc punînd în libertate halogenii :

$$5HCl + H_3AsO_4 = AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Clorura de fier (II) și de cupru (I) sau dioxidul de sulf îl reduc la acid arsenos, care se transformă în triclorură de arsen antrenabilă. Cu hidrogenul sulfurat reacția este lentă la rece și în soluții acide. În soluții puternic acide, clorhidrice și la cald precipită imediat sulf, trisulfură de diarsen și pentasulfură de diarsen :

$$As_2O_5 + 5H_2S = As_2S_3 + 2S + 5H_2O$$

Cu dioxidul de sulf, la cald, are loc reacția :

$$H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_3AsO_3$$

O soluție clorhidrică de hipofosfit de sodiu (reactiv J. Bougault—1902) reduce acidul arsenic ca și pe cel arsenos la arsen. Clorura de staniu (II) și cea de crom (II), în soluție clorhidrică la cald, îl reduc la arsen, iar cea de titan (III) la acid arsenos. În soluție clorhidrică clorura de fier (II) îl transformă în triclorură de arsen. Acidul formic, oxalic și hidrazina în mediu alcalin sau hidroxilamina în mediu puternic acid reduc acidul arsenic

$$2H_3AsO_4 + N_2H_4.2HCl + 4HCl = 2AsCl_3 + N_2 + 8H_2O$$

Arsenații. Ortoarsenații sînt sărurile acidului arsenic. Ei sînt izotipi cu fosfați corespunzători. Arsenații sînt de trei tipuri : arsenați

primari, monometalici sau diacizi $M'H_2AsO_4$ secundari dimetalici sau monoacizi M'_2HAsO_4 şi terţiari, trimetalici sau neutri M'_3AsO_4. Arsenaţii se obţin prin acţiunea acidului arsenic asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor bazici sau a carbonaţilor, prin dublă descompunere, plecînd de la un arsenat solubil sau prin oxidarea arseniţilor. Arsenaţii se formează şi prin încălzirea arseniţilor cînd are loc o disproporţionare (G. Reissaus—1931) :

$$5Ca_3(AsO_3)_2 = 3Ca_3(AsO_4)_2 + As_4 + 6CaO$$

Oxidarea în soluţie poate duce la separarea altor tipuri : $CaH_4(AsO_4)_2$, $CaH(AsO_4)$, $Ca_5H_2(AsO_4)_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$ şi chiar hidroxiarsenaţi $Ca_5(AsO_4)_3OH$ (S. M. Shogam—1956, H. Guérin—1941).

Prin analiză termică se pot pune în evidenţă săruri de la unii acizi ipotetici. Astfel în sistemul K_3AsO_4 şi As_2O_5 s-au pus în evidenţă un metaarsenat $KAsO_2$, un piroarsenat $K_4As_2O_7$ şi o combinaţie a acestora $K_5As_3O_{10}$. În sistemul $As_2O_5-K_2O-H_2O$, H. Guérin (1952—1955) a pus în evidenţă $2As_2O_5 \cdot K_2O \cdot 5H_2O$, $KH[H_2AsO_4]_2$, KH_2AsO_4, $K_2HAsO_4 \cdot H_2O$, K_2HAsO_4, $2K_3AsO_4 \cdot 7H_2O$, $As_2O_5 \cdot 5K_2O \cdot 18H_2O$. Arsenatul triargentic are o culoare brună ca ciocolata. El se obţine în reacţia :

$$3AgNO_3 + Na_3AsO_4 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3$$

H. Guérin şi R. Boulitrop (1950) au găsit următorii compuşi cu mercurul : ortoarsenat trimercuric $Hg_3(AsO_4)_2$, metaarsenat monomercuric $Hg(AsO_3)_2$, ortoarsenat trimercuros $Hg_3(AsO_4)$ şi metaarsenat $HgAsO_3$. Se cunosc arsenaţii de cupru, aluminiu, mangan, crom, nichel şi uranil. Se cunosc şi arsenaţii micşti : $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, $CaNaAsO_4 \cdot (8{,}4)\ H_2O$, $CsMgAsO_4 \cdot 6H_2O$, $CsMgPO_4 \cdot 6H_2O$. Arsenatul de magneziu şi amoniu se utilizează în analiza gravimetrică :

$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HAsO_4 = MgNH_4AsO_4 + 2NaCl + H_2O$$

Toţi arsenaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase monometalici sînt solubili, cei ai metalelor alcalino-pămîntoase dimetalici sînt puţin solubili, iar cei trimetalici sînt insolubili. Din apă se separă diferiţi hidraţi. În cazul arsenatului de sodiu există gama de hidraţi :

$$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O \overset{20,5^\circ C}{\rightleftarrows} Na_3AsO_4 \cdot 7H_2O \overset{56,3^\circ C}{\rightleftarrows} Na_3AsO_4 \cdot 5H_2O \overset{67,4^\circ C}{\rightleftarrows} Na_3AsO_4 . H_2O \overset{99,5^\circ C}{\rightleftarrows} Na_3AsO_4$$

Alţi arsenaţi monometalici sînt solubili în apă. Arsenaţii insolubili se dizolvă în acid clorhidric.

Între arsenaţi şi fosfaţi există analogie de formule, solubilitate, număr de molecule de apă de cristalizare şi formă cristalină. Izomorfismul arsenaţilor şi fosfaţilor a fost descoperit de E. Mitscherlich. Prin piroliză, arsenaţii trec totdeauna în săruri meta sau piro, cînd posedă elementele necesare eliminării uneia sau a două molecule de apă. Toţi arsenaţii trimetalici (cu excepţia celor ai metalelor alcalino-pămîntoase,

arsenații tetracalcic, de stronțiu și de plumb se topesc sub 1000°C. Stabilitatea arsenaților crește cu raportul OM/As_2O_5. Pentru obținerea arsenaților se pornește de la raportul OM/As_2O_5 cel mai mic și se încălzește la temperaturi crescătoare pentru a separa diferiți compuși. Prin calcinarea arsenaților se obțin final oxizi (metale alcaline, Mg, Cu, Al), metale (Ag,Hg) sau oxizi inferiori (Cu). Compușii cu raportul OM/As_2O_5 cel mai mic, care evoluează termic, trebuie să aibă o structură care să permită eliminarea pentaoxidului de diarsen (anhidridei arsenice) și apoi reorganizarea. Inexistența unor compuși este contestată pe considerații structuale. Se cunosc fluorosăruri care se pot considera ca provenind de la arsenați în care oxigenul se înlocuiește parțial cu fluorul. Astfel, încălzind $KAsO_2$ cu KHF_2 la 800°C se obține K_2AsO_3F. Prin dublă descompunere din K_2AsO_3F și perclorat de sodiu se obține $Na_2AsO_3F \cdot 10H_2O$ sau alte săruri ($NiAsO_3F \cdot 7H_2O$, $CuAsO_3F \cdot 5H_2O$, $BaAsO_3F$ etc.). Există arsenato-apatite analogi apatitelor.

Acizii arsenomolibdenici, wolframici, vanadici și hipovanadici sînt acizi arsenici complecși. Ei se mai numesc și heteropoliacizi. Un exemplu este arsenomolibdatul de amoniu. Se cunosc chiar acizi de tip arsenomolibdovanadici sau arsenowolframovanadici (G. Canneri—1926) și chiar sărurile lor, de exemplu : $6(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 11MoO_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 50H_2O$ etc. L. Dédé (1922) a descoperit prin măsurători de conductibilitate anioni complecși de tip $[X(AsO_4)_2]^{3-}$ și $[X(AsO_4)_3]^{6-}$ unde X = Fe, Cr, Al. Sărurile de la acești anioni au fost preparate de A. Rosenheim și S. Thon (1927) prin acțiunea acidului arsenic asupra hidroxizilor alcalini în prezența hidroxizilor metalici respectivi (Fe, Al, Cr).

Proprietăți fiziologice. Spre deosebire de fosfor care în combinațiile în stare pentavalentă nu este toxic, arsenul este otrăvitor și în combinații în stare pentavalentă, deoarece compușii arsenului pentavalent se reduc ușor în organism, în combinațiile arsenului trivalent. Arsenatul de calciu $Ca_3(AsO_4)_2$ și verdele de Paris sau Schweinfurt $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(OOCCH_3)_2$ se folosesc drept insecticide în pomicultură.

Recunoaștere și determinare. Arsenații se recunosc sub formă de arsenat de argint roșu brun, solubil în amoniac cu formare de $Ag_3AsO_4 \cdot 4NH_3$. Cu molibdat de amoniu în mediu de acid azotic se formează mai lent decît în cazul fosfaților și la temperatură mai înaltă. molibdo-arsenat de amoniu $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] \cdot 4H_2O$ galben cristalin solubil în hidroxizi. În exces de reactiv are loc reacția :

$$AsO_4^{3-} + 12MoO_4^{-} + 3NH_4^{+} + 24H^+ \rightleftarrows (NH_4)_3\,[As(Mo_3O_{10})_4] + 12\,H_2O$$

Arsenatul de magneziu-amoniu precipitat cu mixtură magneziană formează cu azotatul de argint un precipitat de arsenat de argint brun-roșu :

$$MgNH_4AsO_4 + 3Ag^+ \rightleftarrows Ag_3AsO_4 + Mg^{2+} + NH_4^+$$

Acidul arsenic este redus la fierbere de acidul clorhidric cu eliberarea de clor :

$$2H_3AsO_4 + 4HCl = 2H_3AsO_3 + 2H_2O + 2Cl_2$$

Cu iodură de potasiu în soluție acidă are loc reacția :

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

În practică se titrează acidul arsenos cu o soluție de iod în prezența amidonului pînă la persistența culorii albastre. Reacția se efectuează în prezența carbonatului acid de sodiu în exces, care neutralizează ionii de hidrogen, pentru ca echilibrul să fie deplasat total spre stînga. Cantitativ, arsenul pentavalent se determină ca piroarsenat de magneziu :

$$2MgNH_4AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Metoda este mai puțin indicată decît pentru fosfat așa cum rezultă din date termogravimetrice. Pentru dozarea gravimetrică se mai pot utiliza Ag_3AsO_4, Ag_2TlAsO_4 (G. Spacu și L. Dima—1941) etc.

Dintre reacțiile colorimetrice, cea mai răspîndită este reacția lui G. Denigès (1920) de reducere a complexului arseno-molibdic cu clorură de staniu (II) în mediu clorhidric, la albastru de molibden, care după autori ar avea compoziția $(4MoO_3 \cdot MoO_2)_2 \cdot H_2AsO_4 \cdot 4H_2O$.

Acidul piroarsenic $H_4As_2O_7$ sau $As_2O_5 \cdot 2H_2O$. Acidul piroarsenic nu este cunoscut în stare cristalină. Piroarsenații se obțin prin piroliza ortoarsenaților dimetalici :

$$2M'_2HAsO_4 = M'_4AsO_7 + H_2O$$

sau prin piroliza ortoarsenaților de tip : $NH_4M''AsO_4$ unde M'' este un metal divalent (C. Duval—1953) :

$$2MgNH_4AsO_4 \xrightleftharpoons{40-45°C} 2MgHAsO_4 + 2NH_3 \xrightarrow{350°C} Mg_2As_2O_7 + H_2O$$

Piroarsenații se mai obțin încălzind arsenați trimetalici cu anhidridă fosforică. În apă, ionii piroarsenici se transformă în ioni ortoarsenici.

Acidul metaarsenic $HAsO_3$ *sau* $As_2O_5 \cdot H_2O$. Acidul metaarsenic cristalizat nu se cunoaște. Monohidratul $As_2O_5 \cdot H_2O$ a fost studiat mai sus. Metaarsenații se obțin prin piroliza ortoarsenaților monometalici sau încălzind ortoarsenații trimetalici cu anhidridă arsenică :

$$MH_2AsO_4 = MAsO_3 + H_2O$$

Ionii AsO_3^- se transformă în apă, în ioni $H_2AsO_4^-$ (Malaprade—1929).

Polimetaarsenați și polimetaarsenatofosfați. Bazîndu-se pe analogia cu fosfații E. Thilo și I. Plaetschke (1949) au deshidratat arsenatul monosodic găsind polimetaarsenați :

$$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{50°C} NaH_2AsO_4 \xrightarrow{90°C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow{135°C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230°C} (NaAsO_3)_x \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{615°C} \text{topire}$$

Poliarsenații sînt higroscopici. Ionii respectivi trec în ortoarsenați în prezența apei :

$$As_2O_7^{4-} + H_2O = 2(HAsO_4)^{2-}$$

$$AsO_3^- + H_2O = H_2AsO_4^-$$

Topind la 620°C patru moli $NaPO_3$ cu un mol $NaAsO_3$ și răcind la 470°C, E. Thilo a obținut cristale de poliarsenatofosfați $[Na(As, P)O_3]_x$. Diagramele P. Debye, densitatea, volumul molecular arată că au o structură asemănătoare sării Maddrell. Topind un amestec de șase moli $NaPO_3$ și un mol $NaAsO_3$ se obține $Na_3P_3O_9$ pe lîngă $[Na(As, P)O_3]_x$. E. Thilo, G. Schulz, M. E. Wichmann (1953) au studiat deshidratarea compușilor $NaH_2(P, As)O_4$, $Na_2H(P, As)O_4$ și $K_2H(P, As)O_4$.

În procesul de deshidratare s-au obținut : $Na_2H_2(P,As)_2O_7$, $Na_4(P, As)_2O_7$, $K_4(P, As)_2O_7$.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU SULFUL

Se cunoasc trei compuși de arsen : disulfura de diarsen As_2S_2 există și în natură ca realgar, trisulfura de diarsen As_2S_3 există și ea în natură ca orpiment și pentasulfura de diarsen As_2S_5. Aceste sulfuri sînt mai stabile decît sulfurile fosforului care nu există în natură. Sulfurile arsenului nu sînt descompuse de apă și de acizii diluați, spre deosebire de cele ale fosforului. Disulfura de diarsen As_2S_2 și trisulfura de diarsen As_2S_3 apar în analiza termică a sistemului As—S (W. P. A. Jonker—1909). Unele din proprietățile fizice ale sulfurilor de arsen sînt date în tabelul 107.

Tabelul 107. **Proprietățile fizice ale sulfurilor de arsen**

Combinația	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C	Starea de agregare	Culoarea
As_4S_4	320	536	Solid	Roșu
As_2S_3	300—325	723	Solid	Galben
As_2S_5	500 (desc.)	—	Solid	Galben

Sulfurile arsenului. *Disulfura de diarsen* As_2S_2. Realgarul, rubinul de arsen sau arsenul roșu este unul din cele mai vechi minerale de arsen cunoscute. Se găsește în regiuni vulcanice (Vezuviu, Etna, Japonia). La noi în țară se găsește la Capnic, Baia Sprie și Săcărîmb. Se mai numește sticlă roșie (Rotglass). Se obține prin topirea sulfului cu un exces de arsen sau anhidridă arsenoasă :

$$2As_2O_3 + 7S = 2As_2S_2 + 3SO_2$$

$$4As + 4S = As_4S_4$$

Se mai poate obține sublimînd pirita și mispickelul sau diverse sulfuri sau plecînd de la arsen și trisulfură de diarsen :

$$4FeAsS + 4FeS_2 = As_4S_4 + 8FeS$$

Produsele sînt impure și se purifică sublimîndu-se în dioxid de carbon. Se mai formează și pe baza reacției :

$$2H_3AsO_3 + SnCl_2 + 2HCl + 2H_2S = As_2S_2 + SnCl_4 + 6H_2O$$

Disulfura de diarsen se mai formează prin topirea tiosulfatului de sodiu cu anhidridă arsenoasă sau arsenică sau reducerea trisulfurii sau pentasulfurii de diarsen cu clorură de staniu (II) :

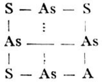
$$As_2S_3 + SnCl_2 + 2HCl = As_2S_2 + SnCl_4 + H_2S$$

$$As_2S_5 + 3SnCl_2 + 6HCl = As_2S_2 + 3SnCl_4 + 3H_2S$$

Ia naștere și prin acțiunea rongalitei $NaHSO_2 \cdot 2H_2O$ asupra unei soluții acide calde de anhidridă arsenoasă :

$$As_2O_3 + 7H_2SO_2 = As_2S_2 + 5SO_2 + 7H_2O$$

Disulfura de diarsen cristalizează în sistemul monoclinic. Are densitatea 3,54. Pulberea sticloasă este colorată în roșu oranj. Se topește la circa 320°C și fierbe la 536°C. La 550°C masa moleculară corespunde formulei As_4S_4 și la 700°C formulei As_2S_2. Disocierea totală în arsen și sulf ar avea loc la 1076°C (E. V. Britzke și A. F. Kapustinsky—1932). I se atribuie structura alăturată cu doi atomi de arsen sub plan și doi deasupra planului atomilor de sulf (C. S. Lu și J. Donohue—1944) :



Disulfura de diarsen este redusă de hidrogen peste 300°C :

$$As_2S_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2As + 2H_2S$$

Este atacată de clor, brom și iod. Arde la aer cu o flacără albăstruie formînd anhidridă arsenoasă și trisulfură de diarsen :

$$3As_2S_2 + 3/2O_2 = 2As_2S_3 + As_2O_3$$

Reacționează cu anhidrida arsenoasă formînd dioxid de sulf :

$$3As_2S_2 + 4As_2O_3 = 14As + 6SO_2$$

Este oxidată la acid arsenic și acid sulfuric de hipocloritul de calciu, clorați, azotatul de potasiu, acidul azotic, apa regală. Cu acidul sulfuric ormează dioxid de sulf și anhidridă arsenoasă.

A fost folosită în pictură. În pirotehnie se utilizează pentru producerea focurilor albe (foc indian : realgar 2 părţi, azotat de potasiu 24 părţi şi floare de sulf 7 părţi). Au loc reacţiile :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

$$As_4S_4 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$$

Mai este utilizată în tăbăcărie ca depilator.

Trisulfura de diarsen As_2S_3. Orpimentul (orpementul de la auripigment) sau arsenul galben (în opoziţie cu arsenul roşu sau realgarul şi cu arsenul alb sau anhidrida arsenoasă) a fost indicată de Pliniu, Dioscoride şi Galen. Se găseşte în Boemia, România, Persia, Peru şi Franţa. La noi se găseşte la Moldova Nouă şi Şarul Dornei.

Se prepară topind arsen şi sulf sau sublimînd pirită şi mispickel sau topind realgarul cu sulf. Se mai prepară prin acţiunea vaporilor de arsen sau disulfură de carbon asupra anhidridei arsenoase. Trisulfura de diarsen se mai poate prepara pe baza reacţiei :

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

În această reacţie arsenul se comportă ca un metal. Dacă introducerea hidrogenului sulfurat se face în soluţie neutră, trisulfura de diarsen nu precipită ci se formează o soluţie coloidală. În locul hidrogenului sulfurat se utilizează tiosulfaţi, arsenotiosulfat de potasiu şi politionaţi. Reacţia dintre anhidrida arsenoasă şi hidrogenul sulfurat :

$$As_2O_3 + 3H_2S \rightleftarrows As_2S_3 + 3H_2O$$

care are loc în mediu clorhidric, nu este numai reversibilă dar în absenţa electroliţilor se poate produce trisulfură de diarsen coloidală. Arsenaţii trebuie reduşi cu dioxid de sulf, deoarece în caz contrar alături de As_2S_3 apare şi sulf :

$$2AsO_4^{3-} + 6H^+ + 5H_2S = As_2S_3 + 2S + 8H_2O$$

Se poate obţine şi topind elementele în proporţii stoechiometrice.

Trisulfura de diarsen este un compus solid, galben ca lămîia, a cărei pulbere la încălzire devine brună. S-au propus puncte de topire cuprinse între 300 şi 325°C. Punctul de fierbere este 723°C. Are densitatea 3,46. Cristalizează în sistemul monoclinic. Se disociază între 800°C şi 1100°C. Prin determinări crioscopice în sulf topit rezultă formula As_2S_3 în soluţie diluată, polimerizarea crescînd cu diluţia. Este insolubilă în apă. În stare coloidală este mult mai solubilă. Are o puternică tendinţă de a forma soluţii coloidale. S-au admis diferite forme alotrope. H. B. Weiser (1930) a arătat că culoarea depinde de metodele de preparare. În fază de vapori, orpimentul As_4S_6 are structura anhidridei arsenoase P_4O_6 (C. S. Lu şi J. Donohue—1944).

Trisulfura de diarsen se dizolvă în hidroxizi alcalini, amoniac, carbonat de amoniu, sulfuri ale metalelor alcaline şi polisulfură de amoniu :

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$$

Acidul azotic şi apa regală dizolvă trisulfura de diarsen, oxidînd arsenul la acid arsenic şi sulful la acid sulfuric :

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

Trisulfura de diarsen este şi mai uşor solubilă în apă oxigenată amoniacală :

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 20H_2O$$

Clorul o atacă formînd triclorură de arsen şi sulf, bromul formînd tribromură de arsen şi S_2Br_2, iar iodul conform reacţiei :

$$As_2S_3 + 3I_2 = 2AsI_3 + 3S$$

În aer se oxidează la trioxid de diarsen şi dioxid de sulf. Apa o atacă la cald :

$$As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$$

În acid clorhidric concentrat, trisulfura de diarsen este atacată cu formare de triclorură de arsen şi hidrogen sulfurat. Apa de clor, de brom, bromul în prezenţa soluţiei de bromură de potasiu, hipobromitul de potasiu, o oxidează la acid arsenic şi dioxid de sulf. Cu diclorura de tionil la 150°C şi monoclorura de sulf au loc reacţiile ;

$$As_2S_3 + 6SOCl_2 = 2AsCl_3 + 3SO_2 + 3S_2Cl_2$$

$$As_2S_3 + 3S_2Cl_2 = 2AsCl_3 + 9S$$

Cu tetrabromura de telur are loc reacţia :

$$TeBr_4 + As_2S_3 = TeSBr_2 + 2AsSBr$$

Trisulfura de diarsen se dizolvă în soluţie de hidroxizi alcalini formînd arseniţi şi tioarseniţi :

$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + 3H_2O$$

Reacţia este mai complexă. La cald în autoclavă, sub presiune de oxigen, s-au observat reacţiile :

$$As_2S_3 + 4NaOH + 5/2O_2 \xrightarrow{110°C} 2NaAsO_2 + Na_2S_2O_3 + S + 2H_2O$$

$$As_2S_3 + 10NaOH + 7O_2 = 2Na_2HaAsO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Se dizolvă în soluţie de carbonaţi alcalini la fierbere. Răcind soluţiile se depune tioarsenit şi evaporîndu-le se obţine tioarsenat.
Cu amoniacul gazos formează un compus de adiţie, cu cel lichid are loc reacţia probabilă :

$$2As_2S_3 + 7NH_3 = (NH_4)_2 [As_4S_5(NH_2)_4] + NH_4HS$$

Evaporînd în vid la 100 — 120°C produsul reacţiei de mai sus se formează un compus oranj As_4S_5NH. Dacă se tratează acest compus cu sulfură de amoniu se formează tioarsenit de amoniu $(NH_4)_3AsS_3$ care trece în metatioarsenit $(NH_4)AsS_2$.

Trisulfura de diarsen se foloseşte la recunoaşterea şi dozarea arsenului. Se foloseşte în amestec cu ulei drept culoare cunoscută sub numele de galben regal. Se mai foloseşte în tăbăcărie. Serveşte la conservarea lemnului în soluţii stabilizate de antioxidanţi (guanidină, naftalină etc.).Fiind complet insolubilă în apă şi acizi şi nehidrolizînd nu este toxică. Cea din comerţ conţine As_2O_3 şi este toxică.

Pentasulfura de diarsen As_2S_5. Se formează pentasulfură de diarsen din soluţiile de trisulfoarsenaţi $Na_3\ AsOS_3$, din acid arsenic şi tiosulfat, direct din sulf şi arsen prin topire, prin descompunerea sulfoarsenaţilor cu acizi şi prin acţiunea hidrogenului sulfurat uscat asupra anhidridei arsenice. Se precipită din soluţie de acid arsenic, puternic clorhidrică (minimum 25 % HCl) cu un curent rapid de hidrogen sulfurat la 70°C (R.W. B u n s e n — 1 878) :

$$2AsO_4^{3-} + 6H^+ + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$$

În soluţii slab acide şi la rece, hidrogenul sulfurat are un caracter reducător şi reacţia are loc astfel :

$$2AsO_4^{3-} + 6H^+ + 5H_2S = As_2S_3 + 2S + 8H_2O$$

Pentasulfura de diarsen este o pulbere galbenă. Ca şi trisulfura de diarsen se poate obţine cristalină, descompunînd un produs de adiţie cu piperazina şi hidrogenul sulfurat $(C_4H_{10}N_2)_3 \cdot As_2S_5 \cdot 3\,H_2S$ (L. D e b u c q u e t şi L. V e l l u z — 1 932). La 500°C se descomune în sulf şi trisulfură de diarsen. Este practic insolubi' în apă. Pentasulfura de diarsen este redusă greu de hirdogen. Apa fierbinte o descompune cu formare de anhidridă arsenoasă şi sulf. Hidroxizii metalelor alcaline şi de calciu o dizolvă. Hidroxidul de amoniu concentrat reacţionează astfel :

$$As_2S_5 + 6NH_4OH = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O$$

Se dizolvă în soluţii de hidroxizi alcalini, carbont de amoniu, sulfuri alcaline, sulfură de amoniu formînd sulfosăruri :

$$As_2S_5 + 3S^{2-} = 2AsS_4^{3-}$$

Pentasulfura de diarsen se mai dizolvă în acid azotic cu formare de acid arsenic şi acid sulfuric :

$$As_2S_5 + 16HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 4NO_2 + 12NO$$

Tioarseniţi şi tioarsenaţi. Prin substituirea oxigenului din arseniţi şi arsenaţi cu sulf se obţin sulfosăruri numite sulfo sau tioarseniţi, sulfo sau tioarsenaţi. Aceştia pot fi priviţi ca produşi de adiţie între sulfurile arsenului

și sulfurile metalice. Se cunosc orto, piro, meta și politioarseniți sau arsenați. După nomenclatura sistematică ortotioarsenatul de sodiu se citește tiono (= S) tritio (— SH) arsenat trisodic.

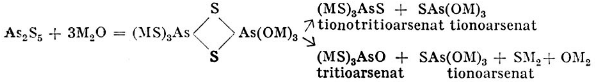
Acizii de compoziție intermediară între oxiacizi și tioacizi se cunosc în soluție (R. J. M a c C a y — 1 9 0 2) :

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$$

$$H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O$$

$$H_3AsO_2S_2 + H_2S = H_3AsOS_3 + H_2O$$

Sărurile respective se obțin prin reacția dintre pentasulfură de diarsen și soluțiile de hidroxizi alcalini, care după prima etapă evoluează diferit în mediu alcalin și respectiv slab alcalin :



La aceste reacții se adaugă reacția secundară :

$$3M_2S + As_2S_5 = 2M_3AsS_4$$

La aceste metode de preparare se pot adăuga reacțiile de preparare a trioximonotioarsenaților :

$$KH_2AsO_4 + H_2S = KH_2\ AsO_3S + H_2O$$

$$Na_3AsO_3 + 2CuS = Na_3AsSO_3 + Cu_2S$$

Formal, atît sulfoarseniții cît și sulfoarsenații pot fi considerați că iau naștere prin înlocuirea atomilor de oxigen din anionii AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-} cu atomi de sulf. Existența acizilor se admite din existența sărurilor. Prin evaporarea soluției, acizii respectivi se descompun cu formare de anhidridosulfură :

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 + 3H_2S$$

$$2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3H_2S$$

Tiosărurile se găsesc în natură.

Tioarseniții. Aceste săruri se obțin saturînd soluțiile hidroxizilor alcalini cu sulfură de arsen (III) :

$$As_2S_3 + 6HO^- = AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

Se mai pot obține prin acțiunea trisulfurii de diarsen asupra carbonaților metalelor alcaline pe cale umedă sau uscată :

$$As_2S_3 + 3CO_3^{2-} = AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-} + 3CO_2$$

Reacţia este complexă. Trisulfura de diarsen se dizolvă în soluţii de sulfuri alcaline :

$$As_2S_3 + 3S^{2-} = 2AsS_3^{3-}$$

Tioarseniţii se mai obţin prin acţiunea hidrogenului arsenat asupra trisulfurii dipotasice K_2S_3 între 300 şi 350°C, prin topire în absenţa aerului a tioarsenaţilor, din amidură de sodiu şi trisulfură de diarsen sau din anhidridă arsenoasă şi sulfocianură de potasiu.

Tioarseniţii sînt coloraţi în galben, roşu etc. Au gust amar. Cei ai metalelor alcaline sînt stabili termic. Ceilalţi se descompun în trisulfură de diarsen. Tioarseniţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt solubili în apă şi se descompun în prezenţa acizilor :

$$2Na_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6NaCl + 3H_2S$$

Tioarsenaţii. Aceste săruri se obţin saturînd o soluţie de hidrogen sulfurat sau de sulfură acidă a unui metal alcalin cu pentasulfură de diarsen, fierbînd o soluţie de carbonat alcalin cu trisulfură de diarsen, tratînd pentasulfura de diarsen cu soluţii de sulfuri alcaline sau prin dublă descompunere între soluţii de tioarsenaţii alcalini şi sărurile metalelor grele (Cu, Hg, Ag, Zn) :

$$As_2S_3 + 6HS^- + 2S = 2AsS_4^{3-} + 3H_2S$$

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

Tratînd pentasulfura de diarsen sau trisulfura de diarsen cu amoniac, cu soluţii de hidroxizi alcalini sau alcalino-pămîntoşi, cu soluţii de carbonaţi alcalini în prezenţa sau absenţa sulfului se obţin tioarsenaţi şi oxitioarsenaţi :

$$As_2S_5 + 6OH^- = 3H_2O + AsS_4^{3-} + AsSO_3^{3-}$$

$$As_2S_5 + 3CO_3^{2-} = 3CO_2 + AsS_4^{3-} + AsSO_3^{3-}$$

Tioarsenaţii sînt în general galbeni. Cei ai metalelor grele sînt insolubili în apă. Prin calcinare la aer se transformă în anhidridă arsenoasă, trisulfură de diarsen volatilă şi sulfat nevolatil. Calcinaţi în absenţa aerului, ortoarsenaţii (K, Na, Li, Ba) nu se descompun, meta şi piro trec în tioasenaţi pierzînd sulf şi apoi se formează sulfuri bazice pierzînd arsen. Acizii descompun tioarsenaţii precipitînd pentasulfura :

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

S-au preparat esteri ai acidului tioarsenos şi tioarsenic (R. Klement — 1935).

Alte combinaţii ale arsenului. Se cunosc astăzi patru selenuri de arsen As_2Se, As_2Se_2, As_2Se_3 şi As_2Se_5. Primele două se prepară prin topirea elementelor în proporţii stoechiometrice.

Triselenura de diarsen se prepară barbotînd un curent de hidrogen selenat într-o soluție clorhidrică de acid arsenos. Triselenura de diarsen se topește la 260°C. Acidul azotic o oxidează la anhidridă arsenoasă și anhidridă selenoasă. Se dizolvă în hidroxizi.

Pentaselenura de diarsen As_2Se_5 se obține topind elementele în vas închis la 400°C, ca o masă sticloasă neagră, insolubilă în toți dizolvanții. Se mai obține în reacția :

$$2Na_3AsSe_4 + 6HCl = As_2Se_5 + 3H_2Se + 6NaCl$$

Trecînd un curent de hidrogen selenat printr-o soluţie clorhidrică de acid arsenic se obține pentaselenura de diarsen. Este un precipitat roșu brun, care la 800°C trece în As_2Se_3, la 900°C în As_2Se_2 și la 1 100° în As_2Se degajînd selen.

Se cunosc și combinații cu telurul. Tritelurura de diarsen se obține barbotînd hidrogen telurat printr-o soluție clorhidrică de triclorură de arsen.

Arsenul formează combinații cu azotul : azotura de arsen NAs, triimidura de diarsen $As_2(NH)_3$ și triamidura de arsen $As(NH_2)_3$.

Triamidura de arsen se obține tratînd triclorura, tribromura sau triiodura de arsen cu amoniac uscat la —30 sau —40°C. După spălare cu amoniac lichid rămîne o masă albă cenușie amorfă și stabilă sub 0°C în absența aerului. Peste 0°C trece în imidură și peste 250°C aceasta trece în azotură :

$$2As(NH_2)_3 = As_2(NH)_3 + 3NH_3$$
$$As_2(NH)_3 = 2NAs + NH_3$$

Pentru cele trei combinații se pot scrie structurile : $As \equiv N$, $As \equiv (NH)_3 \equiv$ $\equiv As$ sau $HN = As - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N} - As = NH$. Dintre combinațiile arsenului cu carbonul se citează carbura C_6As_2, tricianura $As(CN)_3$, triizocianatul $As(ONC)_3$, tricianatul $As(CNO)_3$ și tritiocianatul de arsen $As(CNS)_3$. Carbura și cianura se obțin pe baza reacțiilor :

$$2AsCl_3 + 3(IMg-C \equiv C-MgI) = As_2C_6 + 3MgI_2 + 3MgCl_2$$

$$2As + 3ICN = As(CN)_3 + AsI_3$$

COMBINAȚIILE ORGANICE ALE ARSENULUI

Studiul combinațiilor organoarsenice a fost început de C. L. Cadet de Gassicourt acum două sute de ani. P. Ehrlich (1905) a preparat salvarsanul, un medicament antisifilitic. După lucrările lui R. Bunsen, A. Michaelis, A. Gautier (1899) s-a dezvoltat mult chimia compușilor organoarsenici. Se cunosc astăzi : arsine alifatice și aromatice, halogeno-arsine, săruri de arsoniu, diarsine alifatice, compuși arsenoici, derivați de la acidul arsenic, arsinic și arsonic.

Arsine alifatice. Există arsine primare $R\text{-}AsH_2$, secundare R_2AsH şi terţiare R_3As. Arsinele primare au fost descoperite de A. W. Palmer şi W. M. Dehn (1901). Se prepară plecînd de la sarea de sodiu a acidului alchilarsonic, care se reduce cu amalgam de zinc în prezenţa alcoolului saturat cu acid clorhidric :

$$RAsO_3Na_2 + 2HCl + 3H_2 = RAsH_2 + 3H_2O + 2NaCl$$

Aceste arsine sînt oxidate în aer la oxizi $RAs = O$, iar de acidul azotic la acid alchilarsonic $RAsO_3H_2$. Cu halogenii trec în compuşi dihalogenaţi $RAsX_2$. Cu iodurile organice trec în săruri de tetraalchil-arsoniu :

$$CH_3AsH_2 + 3RI = [CH_3R_3As]I + 2HI$$

Metilarsina este un gaz, etilarsina un lichid. Arsinele alifatice sînt volatile, toxice şi reducătoare.

Arsinele secundare se obţin prin acţiunea halogenurilor alchilice asupra arsinelor primare în soluţie alcalină alcoolică :

$$RAsH_2 + 2R'I = RR'AsI + HI + R'H$$

$$2RR'AsI + Zn + 2HI = ZnI_2 + 2RR'AsH$$

Cu hidracizii se substitue hidrogenul :

$$R_2AsH + HX = R_2AsH.HX = R_2AsX + H_2$$

Cu iodul în soluţie apoasă se formează acid arsinic :

$$R_2AsH + 2I_2 + 2H_2O = R_2AsO_2H + 4HI$$

Arsinele terţiare sînt mai stabile decît celelalte. Se prepară din triclorură de arsen cu un compus organo-magnezian :

$$3RMgX + AsCl_3 = R_3As + 3MgXCl$$

Se mai prepară şi prin reacţii cu compuşi organici cu zinc sau cu clorură de alchil în prezenţa sodiului :

$$2AsCl_3 + 3ZnR_2 = 2AsR_3 + 3ZnCl_2$$

$$3RCl + AsCl_3 + 6Na = 6NaCl + AsR_3$$

Arsinele terţiare se oxidează cu oxigenul din aer la oxizi $R_3As = O$ şi cu halogenii dau produşi R_3AsX_2, iar cu sulful formează sulfuri. În aceste reacţii este vorba de blocarea dubletului neparticipant al arsenului. Triclorura de arsen se adiţionează la acetilenă în prezenţa triclorurii de aluminiu formînd dicloro - β - clorovinilarsina $Cl_2As(CH = CHCl)$ un gaz vezicant numit Lewizită, utilizat în primul război mondial. Compusul următor $ClAs(CH = CHCl)_2$ este şi el vezicant, iar ultimul $As(CH = CHCl)_3$ provoacă strănut.

Arsine aromatice. Aceste arsine sînt mai stabile, mai puţin toxice, mai puţin reactive decît cele alifatice.

Arsinele aromatice terţiare se obţin prin calcinarea oxizilor, sulfurilor sau a halogenurilor arsinelor aromatice primare sau secundare :

$$3C_6H_5As = O = As_2O_3 + As(C_6H_5)_3$$

$$3C_6H_5As = S = As_2S_3 + As(C_6H_5)_3$$

Se obţin arsine terţiare aromatice prin reacţii cu compuşi organo-magnezieni sau cu compuşi organo-zincici :

$$6ArMgBr + As_2O_3 = 2AsAr_3 + 3(MgBr_2.MgO)$$

$$ArAsCl_2 + R_2Zn = ZnCl_2 + ArAsR_2$$

Arsinele monoarilice se oxidează la aer şi se combină cu sulful formînd oxizi Ar — As = **O** şi sulfuri Ar — As = S. Monoarilarsinele formează cu iodul diiododiarilarsine sau cu un compus organo-magnezian formează un compus tetrasubstituit :

$$2Ar{-}AsH_2 + 3I_2 = Ar\ IAs{-}AsArI + 4HI$$

$$2Ar{-}AsH_2 + 2ArMgI + 3I_2 = Ar_2As{-}AsAr_2 + 2MgI_2 + 4HI$$

Cu dihalogenurile de triarilarsine se formează compuşi arsenoici :

$$2ArAsH_2 + 2Ar_3AsX_2 = 2Ar_3As + Ar{-}As = As{-}Ar + 4HX$$

Arsinele diarilice se oxidează la aer în acid diarilarsinic, iar în prezenţa iodului se obţin diarsine tetrasubstituite :

$$Ar_2AsH \rightarrow Ar_2AsOH \rightarrow Ar_2AsOOH$$

$$2Ar_2AsH + I_2 = 2HI + Ar_2As{-}AsAr_2$$

Se cunosc oxizi Ar_3AsO, sulfuri Ar_3AsS şi halogenuri de triarilarsine Ar_3AsX_2.

Sărurile şi hidroxizii de arsoniu. Se obţin săruri de arsoniu în tub închis din iodură alchilică şi o arsină terţiară, în locul căreia se poate utiliza o diarsină, sau chiar din arsen sau arsenură de zinc şi o iodură alchilică :

$$R_3As + R'I = [R_3R'As]I$$

$$R_2As{-}AsR_2 + 2R'I = [R_2R'_2As]I + R_2AsI$$

$$4RI + 2As = R_4AsI + AsI_3$$

Hidroxizii se obţin prin acţiunea oxidului umed de argint asupra sărurilor :

$$2[R_4As]I + Ag_2O + H_2O = 2AgI + 2[R_4As]OH$$

Sărurile de arsoniu sînt cristaline şi colorate cu tenta anionului. Ele fixează iodul şi formează săruri duble cu iodurile metalelor (HgI_2, PbI_2, CdI_2) sau cu unele cloruri care sînt adevărate combinaţii complexe : $[(C_6H_5)_4As]_2(MCl_4)$ sau $[(C_6H_5)_4As]_2\ (SnCl_6)$.

Halogeno—arsine. Aceste combinaţii sînt produşi de substituţie a hidrogenului din hidrogenul arsenat cu radicali organici şi halogeni sau de adiţie a halogenilor la diferite arsine. În locul halogenilor se pot lua în conside-

rare radicalii cian, sulfocian și hidroxidul. Derivații arsinelor primare se obțin din acid diaril-arsinic R_2AsOOH cu un clorurant (PCl_5) sau cu acid clorhidric :

$$R_2AsOOH + 3HCl = 2H_2O + R_2AsCl_3 \longrightarrow RCl + RAsCl_2$$

Arsinele primare reacționează cu halogenii ca și cele secundare, conducînd la derivați disubstituiți :

$$RAsH_2 + 2X_2 = RAsX_2 + 2HX$$

$$R_2AsX + X_2 = RX + RAsX_2$$

Asupra triclorurii de arsen se poate acționa cu derivați organo-mercurici, organo-magnezieni sau cu arsine terțiare :

$$AsCl_3 + HgR_2 = RHgCl + RAsCl_2$$

$$AsCl_3 + ClMgR = RAsCl_2 + MgCl_2$$

$$(C_2H_5)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5 - AsCl_2$$

Dihalogeno-arsinele reacționează cu apa formînd arsone și cu hidrogenul sulfurat formînd tioarsone :

$$RAsX_2 + H_2O \rightleftarrows 2HX + R - As = O$$

$$RAsCl_2 + H_2S = RAs = S + 2HCl$$

Dihalogenoarsinele alifatice sînt lichide, cele aromatice sînt solide. Derivații arsinelor secundare se obțin din acid dimetilarsinic și pentaclorură de fosfor, din triclorură de arsen și derivați organo-metalici sau arsine terțiare :

$$(CH_3)_2AsOOH + 2PCl_5 = 2POCl_3 + HCl + (CH_3)_2AsCl_3 \longrightarrow Cl_2 + (CH_3)_2AsCl$$

$$AsCl_3 + Pb(C_6H_5)_4 = (C_6H_5)_2PbCl_2 + (C_6H_5)_2AsCl$$

Halogeno-arsinele secundare alifatice sînt lichide cu miros iritant, care provoacă strănut, atacă mucoasele și pielea. Cele aromatice păstrează aceste proprietăți, însă sînt solide.

În primul război mondial s-au utilizat ca toxici triclorura de arsen, diclorometilarsina, dicloroetilarsina, clorodifenilarsina și lewizita indicată mai sus.

Combinații diarsenice. Aceste combinații conțin grupa $= As - As =$ sau $- As = As -$ și sînt asemănătoare hidrazinelor și compușilor azoici. Acest tip de compuși sînt conținuți în lichidul fumegător al lui C. L. Cadet de Gassicourt (1760) obținut din anhidridă arsenoasă și acetat de sodiu, din care R. Bunsen (1837 — 1843) a izolat cacodilul (*kakodil* = = urît mirositor). Diarsinele alifatice se obțin încălzind halogenoarsine secundare cu zinc :

$$2R_2AsCl + Zn = ZnCl_2 + R_2As - AsR_2$$

Legătura As—As este foarte slabă. Astfel, tetrametildiarsina cu oxigenul trece în oxidul de dicacodil $(CH_3)_2$ As—O—As$(CH_3)_2$ şi apoi în peroxid $(CH_3)_2AsO_2As(CH_3)_2$, care cu apa formează acid cacodilic $(CH_3)_2AsOOH$. Oxidul de dicacodil tratat cu acizi formează clorură de cacodil $(CH_3)_2$ AsCl care poate fi uşor transformată în cianură de cacodil $(CH_3)_2AsCN$, sulfură de dicacodil $[(CH_3)_2As]_2S$. Toate aceste combinaţii derivă de la radicalul cacodil $(CH_3)_2As^-$, care prin polimerizare formează dicacodilul $(CH_3)_2$ As—As$(CH_3)_2$.

Se cunosc diarsine aromatice $Ar_2As-AsAr_2$.

Dintre compuşii arsenoici, A. Michaelis şi A. Schulte (1882) au preparat compusul $C_6H_5-As = As-C_6H_5$ reducînd acidul fenilarsonic $C_6H_5AsO_3H_2$ sau fenilarsona $(C_6H_5)AsO_2$ cu acid hipofosforos sau acid iodhidric în soluţie alcoolică sau cu alţi reducători. P. Ehrlich şi Hata (1910) au preparat derivaţi de la acest compus numiţi salvarsan $(NH_2)(HO)C_6H_3-As=As-C_6H_3(NH_2)(HO)$ şi neosalvarsan $(NH_2)(HO)C_6H_3-$ $-As = As-C_5H_3(OH)(NH-CH_2SO_2Na)$, utilizaţi ca antisifilitici. Aceşti compuşi antisifilitici mai dau rezultate bune în combaterea paludismului, a scarlatinei.

Arsin-oxizi, hidroxizi şi sulfuri $R_3As=O$, $R_3As(OH)_2$, $R_3As=S$. Aceşti compuşi derivă de la arsinele terţiare şi se obţin pe căi directe sau indirecte. În acest fel se blochează dubletul $4s^2$ al arsenului :

$$R_3As + 1/2\, O_2 = R_3As \longrightarrow O \qquad\qquad R_3As + S = R_3As \longrightarrow S$$

Arsinele secundare oxidate formează, într-un prim stadiu, hidroxidul $R_2As\,OH$ care nu a putut fi izolat. Ulterior se formează un oxid :

$$R_2As(OH) + R'_2As(OH) = R_2As - O - AsR'_2 + H_2O$$

Majoritatea lichidului fumegător al lui C. L. Cadet îl constituie oxidul de cacodil :

$$O = As - O - As = O + 4H_3C - CO_2K = 2K_2CO_3 + (CH_3)_2As - O - As(CH_3)_2 + 2CO_2$$

Cu hidrogenul sulfurat oxizii de cacodil formează sulfura L. Michaelis — 1902) :

$$(C_6H_5)_2As - O - As(C_6H_5)_2 + H_2S = H_2O + (C_6H_5)_2As - S - As(C_6H_5)_2$$

Unele sulfuri adiţionează încă un atom de sulf, la cei doi atomi de arsen, formînd trisulfuri.

Acizii arsenoşi $RAs(OH)_2$ sînt instabili. Mai stabile sînt sărurile respective :

$$RAs = O + 2MOH = H_2O + R - As(OM)_2$$

$$2RONa + Cl_2As - R' = 2NaCl + R'As(OR)_2$$

Arsenonele $R-As=O$ se obţin prin oxidarea lentă a arsinelor primare sau prin reducerea acizilor arsonici :

$$RAsH_2 + O_2 = RAs = O + H_2O$$

$$RAsO(OH)_2 + SO_2 = SO_2(OH)_2 + R - As = O$$

Tioarsenonele $R-As=S$ se obţin desulfhidrînd acizii tioarsenoşi $R-As(SH)_2$ sau tioarsonici sau prin alte metode :

$$RAsX_2 + H_2S = 2HX + R - As = S$$

$$R - As = O + H_2S = H_2O = R - As = S$$

Acizii arsinici R_2AsOOH sau acidul cacodilic se obţine prin reacţia :

$$(CH_3)_2As-O-As\ (CH_3)_2 + 2HgO + H_2O + 2Hg + 2(CH_3)_2AsO(OH)$$

Sărurile acestui acid se numesc cacodilaţi (Na, Ca, Zn, Cd, Fe, Mn, Hg, Bi

Acizii arsonici $R-AsO_3H_2$ se obţin din sarea de argint $RAsO_3Ag_2$ cu acid clorhidric. Se cunosc compuşi alchilici şi arilici :

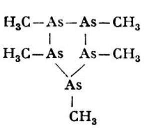
$$As(ONa)_3 + CH_3X = CH_3 - AsO_3Na_2 + NaX$$

Acizii arsonici sînt mai slabi decît cei fosfonici. Acizii arsonici sînt solubili în apă, pe cînd cei antimonici sînt insolubili, ceea ce reflectă probabil o polimerizare. Se cunosc şi o serie de compuşi, de tipurile date mai sus, în care sulful înlocuieşte oxigenul.

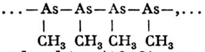
COMBINAŢIILE HETEROCICLICE ALE ARSENULUI

Combinaţiile heterociclice ale arsenului sînt mult mai puţin studiate decît cele ale fosforului şi azotului. Se cunosc şi aici cîteva homocicluri şi heterocicluri.

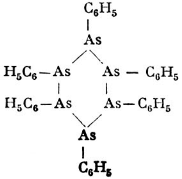
Homocicluri cu arsen. *Arsenometanul.* Reducînd acidul metilarsinic cu acid hipofosforos, V. Auger (1904) a obţinut compusul $(CH_3As)_5$ pentru care W. Steinkopf, S. Schmidt şi P. Simic (1926) au determinat masa moleculară şi au propus o structură ciclică :



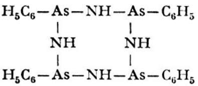
Această structură a fost confirmată electronografic şi röntgenografic. Prin polimerizarea pentamerului s-au obţinut polimeri liniari :

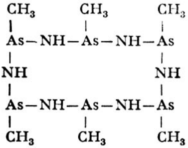


A. M i c h a e l i s şi A. S c h u l t e (1913) au obţinut arsenobenzen pentru care au propus formula $H_5C_6—As = As—C_6H_5$. Determinări de masă moleculară şi studii röntgenografice arată că este un compus ciclic. Salvarsanul, despre care s-a discutat mai sus, este tot un compus ciclic hexaarsenic :



Heterocicluri cu arsen. N. I p a t i e v, G. R a z u v a e v şi W. S t r o w s k y (1929) prin amonoliza diclorofenilarsinei $C_6H_5AsCl_2$ şi diclorometilarsinei CH_3AsCl_2 au obţinut compuşii cristalini C_6H_5AsNH şi CH_3AsNH, care din determinarea masei moleculare rezultă că sînt polimeri :





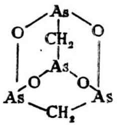
F. F. B l i c k e şi F. D. S m i t h (1929) au preparat arsinooxizi $R—As=O$ prin hidroliza $R—AsCl_2$ şi au arătat că compuşii respectivi sînt tetrameri. Este vorba aici de un ciclu alternant As—O. Cicluri alternante As—O sînt conţinute în anhidrida arsenoasă As_4O_6, cu structură analogă structurii urotropinei, aşa cum rezultă din cercetări electronografice (G. C. H a m p s o n şi A. J. S t o s i c k — 1938). O structură asemănătoare are sulfura arsenoasă As_4S_6.

Analog oxizilor se pot prepara arsin-sulfuri. Acestea au fost preparate de A. Schulte (1882), F. F. Blicke şi F. O. Smith (1930), L. Anschütz şi H. Wirth (1957), prin metode ca cele reprezentate de reacţiile :

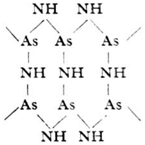
$$C_6H_5AsCl_2 + H_2S = C_6H_5 - AsS + 2HCl$$

$$3C_6H_5AsH_2 + 2SOCl_2 = 2C_6H_5AsS + C_6H_5AsO + 4HCl + H_2O$$

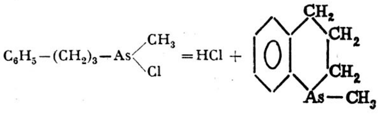
Pentru aceste arsin-sulfuri s-au găsit grade diferite de polimerizare (A. E. Kretov şi A. Ia. Berlin — 1931) şi foarte probabil este vorba de compuşi ciclici alternanţi As—S. De asemenea s-a obţinut în reacţia dintre anhidrida arsenoasă As_4O_6 şi anhidrida acetică combinaţia $O = As-CH_2-$$-As = O$, care s-a considerat un dimer conţinînd un ciclu alternant As—O tetraatomic. Pare mai plauzibilă o structură analogă structurii urotropinei :



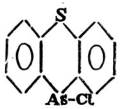
C. Hugot (1904) a obţinut un compus $As_2(NH)_3$ care conţine probabil cicluri condensate de tipul alăturat :



Se cunoaşte un număr mare de combinaţii heterociclice în care arsenul înlocuieşte un atom de carbon. Astfel E. E. Turner şi F. W. Bury (1924) au închis un ciclu de la clorura de metil-n-propil-γ-fenilarsină, în prezenţa clorurii de aluminiu :



E. Roberts și E. E. Turner (1926) au ciclizat diclorura fenotiofenilarsinică la o arsină intranucleară sulfurată :

$$C_6H_5-S-C_6H_4-AsCl_2 = HCl +$$ 

Se cunosc și tricicluri azotate $C_6H_4AsNC_6H_4$. Se cunoaște un număr de compuși diarsenoici ciclici.

Medicamente cu arsen. Realgarul As_4S_4 și auripigmentul As_2S_3 au fost recomandate pentru tratarea rănilor și a leprei, încă din antichitate, fiind citate în lucrările lui Hippocrate (460—377 i.e.n.) și ale lui Galen (130—190). Arsenicul As_2O_3 era una din otrăvurile cele mai puternice.

Apariția sifilisului în Europa (sec. XV) a dus la utilizarea compușilor cu arsen. Cercetările lui P. Ehrlich au dus la prepararea salvarsanului. Prepararea cacodilatului de potasiu (1760) a arătat că substanțele organice cu arsen sînt mai puțin toxice decît cele anorganice, ceea ce le permite utilizarea în tratarea bolilor omului. Prin distilarea uscată a acetatului de potasiu cu trioxid de diarsen C. L. Cadet (1760) a obținut o licoare în care R. Bunsen (1840) a arărat că se găsește oxid de cacodil și puțin cacodil inflamabil $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ și urît mirositor.

Prin oxidarea oxidului de cacodil cu oxid de mercur sau apă oxigenată se obține acidul dimetil-arsinic sau acidul cacodilic :

$$(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 + 2HgO + H_2O = 2(CH_3)_2AsOOH + 2Hg$$

Arsenalul este sarea de sodiu a acidului metil-arsonic obținut în reacția

$$As_2O_3 + (CH_3)_2SO_4 + 2NaOH = 2(CH_3)AsO(ONa)_2 + H_2O + SO_2$$

Arsenalul ca și cacodilatul de sodiu se utilizează ca tonic și antianemiant.

Mai mare importanță au compușii aromatici cu arsen. Ei se utilizează în tratarea sifilisului. Sifilisul se trata prin fricțiuni cu unguente cu mercur (Iacob Carpensis — 1500) pînă cînd s-a descoperit salvarsanul.

Medicamentele cu arsen derivă de la acidul fenilarsonic $Ar-AsO(OH)_2$, arsenobenzen $Ar-As=As-Ar$ și fenilarsinoxidul $Ar-As=O$.

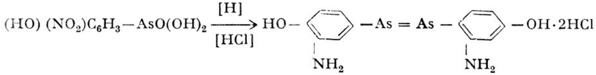
Derivați fenil-arsonici se obțin prin mai multe metode dintre care se citează :

$$C_6H_5-NH_2 + AsO(OH)_3 = H_2N-C_6H_4\text{-}AsO(OH)_2 + H_2O$$

$$C_6H_5-OH + AsO(OH)_3 = HO-C_6H_4-AsO(OH)_2 + H_2O$$

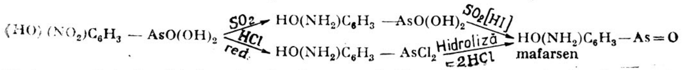
Dintre aceste medicamente se pot cita atoxilul (sarea de sodiu a acidului arsanilic), carbarzona (acid 4—carbamino—fenil—arsonic) etc.

Descoperirea acțiunii antiluetice a salvarsanului (P. E h r l i c h — 1910), diamino—3—3′, dihidroxi—4—4′—azobenzen, a însemnat începutul chimioterapiei moderne. Acesta se poate prepara prin reducerea acidului 3—nitro—4—hidroxi—fenil—arsonic cu ditionit de sodiu în prezența clorurii de magneziu la 40—60°C (P. E h r l i c h și A. B e r t h e i m—1912) cu amalgam de sodiu sau acid hipofosforos :



Clorhidratul este o pulbere gălbuie. După ultimele cercetări se admite că salvarsanul are o structură macromoleculară (M. Ya. K r a f t și E. B. A g r a e h e v a —1955). Există o serie de alți salvarsani în care hidrogenii grupelor HO-și H_2N- sînt substituiți.

Derivații fenil-arsin-oxidului se obțin reducînd acidul 3-amino-4-hidroxi-fenil-arsonic cu dioxid de sulf în prezenta iodurii de potasiu sau în mediu de acid clorhidric. În acest ultim caz, clorarsenul se tratează cu amoniac. În ambele cazuri se obține mafarsen :



Mafarsenul tinde să înlocuiască salvarsanul. S-a ajuns la concluzia că numai combinațiile arsenului trivalent au acțiune germicidă, cele ale As(V) acționează datorită faptului că organismul le reduce la combinații trivalente. Prezintă proprietăți terapeutice și atoxilul care este sarea de sodiu a compusului $H_2N—C_6H_4—As(OH)_2$.

ANTIMONIUL

Simbol : Sb ; Z = 51, Masa atomică : 121,75

Trisulfura de diantimoniu Sb_2S_3 a fost cunoscută din antichitate și folosită ca fard negru și medicament. Un vas de antimoniu topit s-a găsit la Tello în Caldeea(∼4000 î. e. n.). Egiptenii îl cunoşteau cu circa 2500—2200 ani î. e. n. El intra în compoziția aliajelor cu care fabricau oglinzile. Chinezii, japonezii și coreenii îl cunoșteau din timpuri foarte îndepărtate. Romanii îl preparau din sulfură fără a-l întrebuința.

Romanii numeau sulfura de antimoniu (III) stibium. De aici provine numele modern al stibiului. Grecii numeau sulfura de antimoniu stibi sau stimbi. Arabii îl foloseau în timpul cruciadelor. N i c o l a s L e m é r y (1700) a publicat un tratat despre antimoniu. Numele pare a veni de la cuvîntul arab Athmond pe care latinii l-au transformat în antimoniu. P l i n i u a folosit numele de stibiu. B a s i l i u s V a l e n t i n i u s (1470) a scris o carte care a apărut în anul 1604, intitulată „Carul triumfal

al antimoniului". De aici se vede că el cunoştea metalul, oxizii şi emeticul. H. Hörlein a recomandat preparatele de antimoniu pentru tratarea bolii somnului şi malariei.

Stare naturală. În scoarţa pămîntului se găseşte mai puţin decît 0,001%. Se găseşte nativ, ca sulfuri şi compuşi oxigenaţi. Nativ este impurificat cu arsen, fier şi argint. Se găseşte nativ în cărbuni. Stibina Sb_2S_3 este minereul principal ale cărui ace cenuşii ajung pînă la 15—20 cm lungime. Se găseşte în China, India, Australia, Bovilia, Mexic, Iugoslavia, Cehoslovacia, S. U. A., Canada, Portugalia, Transilvania (Baia Sprie), Spania şi Franţa.

Se cunosc sulfurile duble: tetraedrita Cu_3SbS_3, pirargirita Ag_3SbS_3, livingstonita $HgSb_4S_7$, bournonita $PbCuSbS_3$, ulmanita NiSbS, bresthauptita NiSb, discrasita Ag_3Sb etc.

Compuşii oxigenaţi importanţi sînt senarmontita şi valentinita de formulă Sb_2O_3. Senarmontita se găseşte în Algeria, România, Canada şi valentinita în Franţa, Boemia, Saxonia, România şi Canada. Un alt oxid este cervanita Sb_2O_4. A fost recunoscută în anumite zăcăminte algeriene. Se cunosc oxizi hidrataţi (stibiconita, stiblita etc.), oxizi micşti (bindheimita, partzita etc.), antimoniuri, antimoniţi, antimoniaţi etc. Cea mai mare producţie o dau China şi Algeria.

Obţinere. Cînd amestecul de minerale conţine şi compuşi inerţi şi puţin fuzibili este uşor să se separe stibina prin topire (punct de topire 548°C). Metoda industrială constă în prăjirea parţială a sulfurii urmată de o reducere cu sulfura neprăjită sau cu cărbune. Pentru purificare stibina se topeşte pe un plan înclinat în creuzete perforate. Se obţine o îmbogăţire, apoi se face o topire oxidativă pe vatra unui cuptor cu reverber în prezenţa tartrului brut a cărbunelui sau carbonatului de sodiu. Au loc reacţiile:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

$$2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6Sb + 3SO_2$$

Fondantul carbonat de sodiu sau sulfat de sodiu acoperă antimoniul metalic, ferindu-l de oxidare şi curăţindu-l de impurităţi (As, Cu, Fe, Pb). Reducerea stibinei se poate face cu un amestec de carbonat sau azotat şi cărbune:

$$Sb_2S_3 + 3Na_2CO_3 + 6C = 2Sb + 3Na_2S + 9CO$$

$$Sb_2S_3 + 8KNO_3 + 6C = 2Sb + 3K_2SO_4 + K_2CO_3 + 4CO_2 + CO + 4N_2$$

În metodele moderne, sulfura se oxidează total la 1000°C şi oxidul format se reduce cu cărbune de lemn:

$$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$$

Se încălzeşte în general într-un cuptor cu reverber la circa 900°C regăsindu-se pe fundul creuzetului metalul acoperit cu o crustă formată din sulfură dublă de antimoniu şi sodiu. Altă metodă constă în reducerea sul-

furii cu fier, dar pentru a se separa sulfura de fier, de antimoniu se adaugă sulfat de sodiu şi cărbune care formează sulfură de sodiu :

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

Aceasta cu sulfura de fier (II) formează deasupra antimoniului un strat fuzibil. Pe cale umedă, minereurile sărace sînt pulverizate şi tratate cu Na_2S (7 %) sau NaOH(2 %) la 100°C, cianuri alcaline, acid clorhidric, clorură de fier (III). Antimoniul se precipită din soluţii clorhidrice cu Fe, Sn, Zn :

$$2SbCl_3 + 3Zn = 2Sb + 3ZnCl_2$$

Se poate separa antimoniul ca sulfură cu un curent de hidrogen sulfurat. V. Engelhardt (1932) atacă minereul cu apă caldă şi sulfură acidă de calciu apoi îl electrolizează într-o celulă cu diafragmă şi catod de fier. Reacţiile de dizolvare şi la electrozi sînt :

$$Sb_2S_3 + 3Ca(HS)_2 = 3CaS.Sb_2S_3 + 3H_2S$$

$$\text{Catod: } 3CaS.Sb_2S_3 + 6H = 3Ca(SH)_2 + 2Sb$$

$$\text{Anod: } 3Ca(HS)_2 + 3O = 3CaS_2 + 3H_2O$$

Rafinare şi purificare. Antimoniul obţinut prin prăjire conţine sulfură, fier şi arsen, circa 3—5 % ; cel precipitat cu fier conţine sulfură, fier şi arsen, circa 6—16 %. O topire cu hidroxizi alcalini, îndepărtează sulfurile şi elimină arsenul ca arsenat. Această rafinare furnizează antimoniu 99 %.

Antimoniu foarte pur se obţine dizolvînd oxidul de antimoniu (III) în acid tartric fierbinte şi electrolizînd soluţia. Pentru a elimina arsenul se oxidează oxidul de antimoniu (III) cu carbonat de sodiu şi azotat de potasiu la arsenat şi antimoniat. În apă se dizolvă arsenul.

Tartratul de antimonil şi potasiu se purifică prin cristalizări succesive şi apoi se reduce. Pentaclorura de antimoniu se extrage în eter şi poate fi transformată în acid hexacloroantimonic $HSbCl_6 . 4,5H_2O$ care cristalizează. Prin hidroliză se formează oxidul de antimoniu. Acesta se reduce cu cianură. Metalul recristalizează după topire.

Proprietăţi fizice. Antimoniul are doi izotopi naturali : 121(57,25 %) şi 123(42,75 %). Se cunosc şi izotopii artificiali 116—118, 119, 120, 122, 124, 125—127, 129 şi 130—134. Recristalizat, antimoniul are strălucire metalică albă-albăstruie. Cel percipitat din soluţie prin reducere este o pulbere neagră.

Antimoniul cristalizează în sistemul romboedric. Este fragil şi uşor de pulverizat. Aceasta este varietatea stabilă la toate temperaturile şi constituie antimoniul metalic, antimoniul cenuşiu sau antimoniul γ. Este izotip cu varietăţile metalice ale fosforului şi arsenului. Are duritatea 3 în scara Mohs. Densitatea medie este 6,7. Densitatea lichidului la 700°C este 6,45. Coeficienţii de dilatare cubică depind de direcţia în cristal. Conductibilitatea termică este funcţie de starea în care se găseşte metalul.

Antimoniul se topeşte la 630°C şi poate fi menţinut în stare de supratopire pînă la 624°C. Din variaţia presiunii de vapori s-a determinat punctul de fierbere 1635 ± 8°C. Măsurători de densitate de vapori dau pentru antimoniu la 1572°C masa moleculară $Sb_{2,96}$ şi la 1640°C masa moleculară $Sb_{2,68}$. Aceste valori corespund probabil echilibrului : $Sb_4 \rightarrow 2Sb_2$. Moleculele diatomice se disociază astfel $Sb_2 \rightleftarrows 2Sb$. Determinările crioscopice în metale topite dau rezultate variabile între Sb şi Sb_2. Se pare că în momentul trecerii în stare de vapori ar fi triatomic. Devine monoatomic la o temperatură mai înaltă. Susceptibilitatea diamagnetică este $1{,}346.10^{-6}$u.e.s. C.G.S. (**H. Isnardi** şi **R. Gans — 1920**). Conductibilitatea electrică la 18,7°C este 4,29% din cea a argintului. Antimoniul posedă proprietăţi fotoelectrice.

Antimoniul cristalizează într-o reţea stratificată, de acelaşi tip ca şi arsenul, fiecare atom are trei atomi vecini mai apropiaţi (la 2,87 Å) şi alţi trei mai îndepărtaţi (la 3,37 Å).

Un anod de antimoniu se dizolvă în soluţie de acid clorhidric sau clorură de sodiu cu formare de ioni trivalenţi. Cînd creşte densitatea de curent, electrodul se pasivează. Un electrod reproductibil se obţine din antimoniu-oxid de antimoniu (III). Electrodul este robust şi se utilizează mai uşor decît electrodul de hidrogen. Se poate utiliza la temperaturi mai mari. Potenţialul de electrod este dat de relaţia :

$$E_{150^\circ C} = 0{,}009 + 0{,}0533\ pH$$

Acest electrod se poate utiliza la *p*H 1,60—7,87, adică pînă în zonele de formare a ionilor SbO_2^- şi SbO^+.

Antimoniul galben sau antimoniul α este şi mai puţin stabil decît arsenul galben. Se obţine oxidînd stibina răcită în etilenă lichidă, cu clor, sau oxidînd stibina cu oxigen la temperaturi foarte joase (—90°C) :

$$2SbH_3 + 3/2\ O_2 = 2Sb + 3H_2O$$

Are densitatea 5,3 g/ml. La peste —80°C începe să se înnegrească şi se transformă în antimoniu metalic.

Se pare că antimoniul se poate prezenta în formă amorfă gri sau neagră şi chiar într-o formă explozivă. Antimoniul negru se obţine condensînd brusc vaporii de antimoniu supraîncălziţi. Are densitatea 5,3. Cercetările dilatometrice, conductometrice şi de analiză termică neconcordante infirmă faptul că aceasta este o varietate alotropă. Totuşi **A. Stock** şi **G. Siebert** (1905) au obţinut antimoniu amorf oxidînd hidrura lichidă la —40°C, răcind vaporii de antimoniu obişnuit în vid, încălzind antimoniul galben peste —90°C sau prin acţiunea luminii asupra antimoniului galben. Antimoniul preparat în vid înaintat prin distilare este amorf şi se transformă la 120—150°C uneori cu incandescenţă în antimoniu metalic. Se pare că ar fi vorba de cristalite foarte mici care nu dau difracţii X regulate.

Antimoniul exploziv, se obține sub forma unui depozit alb-argintiu (G. G o r e — 1854) prin electroliza în soluție puternic acidă a unei cloruri, bromuri sau ioduri de antimoniu cu densitate mare de curent. Adesea acest antimoniu amorf în aparență este negru. Se pare că conține două faze: una amorfă și una cristalină. Prin șoc sau căldură la 80°C se transformă parțial în cristale de antimoniu metalic. Acest depozit conține 2,5—4% halogeni probabil ca trihalogenură care se spală greu și se elimină la explozie. Metalul amorf după spălare nu mai este exploziv. A. G l a z u n o v și N. L a z a r e v (1944) explică faptul că este exploziv prin formarea în metal a unor grupe halogenate instabile care dau instabilitatea rețelei:

$$SbCl_4^- \rightleftarrows SbCl_2^+ + 2Cl^-$$

$$SbCl_4^- \rightleftarrows SbCl^{2+} + 3Cl^-$$

Densitatea variază între 5,25 și 6,7 cu conținutul în halogeni. Proprietățile explozive variază și ele. S-a presupus că este o soluție solidă de clorură în metal sau de un compus între metal și triclorură și s-a mai considerat că halogenura este un stabilizator al formei amorfe.

Antimoniul coloidal s-a preparat prin acțiunea ditionitului de sodiu asupra antimoniatului de potasiu acidulat cu acid tartric. Triclorura de antimoniu se poate reduce cu clorură de titan (III).

Proprietăți chimice. Ca și omologii săi azot, fosfor, arsen și antimoniul are în compușii săi gradul de oxidare trei și cinci. Structura electronică a antimoniului este $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^3$, din care decurg valențele esențiale trei și cinci. Trioxidul de diantimoniu este un amfoter, în timp ce pentaoxidul de diantimoniu este net acid. Din punct de vedere chimic, antimoniul este net nemetalic. El este semimetal alături de As, Si, Ge și B. Metalurgiștii consideră antimoniul ca un metal datorită numărului mare de aliaje pe care le formează. Activitatea chimică a antimoniului este slabă din moment ce există nativ. Antimoniul metalic este inalterabil la aer uscat sau umed pînă aproape de temperatura de topire. El este transformat de oxigen sau aer în trioxid de diantimoniu numai la ridicarea temperaturii, la topire:

$$2Sb + 3/2\ O_2 = Sb_2O_3\ (\text{solid}) \qquad \Delta H = -\ 163\ \text{kcal}$$

Aerul umed îl atacă superficial și mai profund în prezența tartraților, citraților, acizilor și bazelor. Vaporii de apă încep să-l oxideze la 750—800°C:

$$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3H_2$$

Potențialul de oxido-reducere al sistemului:

$$2Sb + 3H_2O \rightleftarrows Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e$$

este $E = -\ 0{,}152$ V. Potențialul sistemului Sb/SbO^+ în raport cu electrodul de hidrogen este de ordinul 0,2 V la pH 0 în soluție molară de antimoniu, astfel încît antimoniul este precipitat din soluții de fier și zinc.

Ozonul, eterul și terebentina ozonizată îl transformă în pentaoxid de diantimoniu. Cu hidrogenul, antimoniul nu reacționează direct, cel mult poate fi absorbit gazul. Cu halogenii reacționează violent formînd halogenuri. În cazul clorului și al bromului se formează pentahalogenuri :

$$Sb_4 + 10Cl_2 = 4SbCl_5$$

Reacționează cu sulful formînd trisulfură de diantimoniu, cu selenul și telurul formînd compuși definiți. Formează soluții solide cu arsenul.

Reacționează violent cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase. Reacționează cu sodiul în amoniac lichid. S-au izolat antimoniuri de litiu și calciu. Cu celelalte metale formează aliaje.

Acidul clorhidric acționează în soluție, probabil datorită impurităților din metal. Cu hidrogenul sulfurat peste 360°C are loc reacția :

$$2Sb + 3H_2S \rightleftarrows 3H_2 + Sb_2S_3$$

Reacționează în tub închis la 200°C cu anhidrida sulfuroasă formînd sulfură de antimoniu (III). Este atacat de acidul sulfuric concentrat cu formare de sulfat :

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

La cald, acidul sulfuric este redus la dioxid de sulf cu formare de sulfură de antimoniu (III) și sulfat de antimoniu (III). Clorurile de sulfuril, pirosulfuril și tionil reacționează cu antimoniul formînd triclorură. Cu acidul azotic se formează oxizi de antimoniu și azotați bazici. Viteza atinge un maximum la 110°C și reacția este catalizată de acidul tartric. Cu acidul azotic diluat și concentrat au loc reacțiile :

$$Sb + 3HNO_3 = H_3SbO_3 + 3NO_2$$

$$Sb + 5HNO_3 = H_3SbO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

Cu soluțiile de hidroxizi alcalini sub presiune și în prezența aerului se formează compuși oxigenați. Antimoniul deplasează arsenul din triclorura de arsen. Dioxidul de carbon îl atacă la temperatură înaltă :

$$2Sb + 3CO_2 \rightleftarrows Sb_2O_3 + 3CO$$

Proprietăți fiziologice. Compușii antimoniului sînt toxici puternici. Emeticul reacționează imediat asupra pereților stomacului producînd vărsături, apoi acționează asupra inimii provocînd final paralizie. Anihilează funcția glicogenă a ficatului. Antimoniul este eliminat prin urină, transpirație și excremente. Emeticul acționează rapid asupra tripanosomilor. Există o serie de compuși organici (acetilaminofenil-antimoniatul de sodiu-stibenil etc.) cu care se tratează boala somnului, lepra etc. Ca antidoți se recomandă agenți astringenți (ceai, infuzii cu tanin, acid galic, tanic), spălarea stomacului, vomitivi, injecții subcutanate cu sulfat de zinc etc.

Recunoaștere și determinare. Combinațiile antimoniului se pot reduce în aparatul Marsh la hidrogen antimoniat (J. Ciochina 1925), care disociat termic depune o oglindă. Aceasta nu se dizolvă în hipoclorit de potasiu sau dizolvată în acid azotic nu formează un precipitat colorat cu azotatul de argint. Cu azotatul de argint are loc reacția:

$$4SbH_3 + 24Ag^+ + 6H_2O = 24Ag + Sb_4O_6 + 24H^+$$

Întrebuințări. Antimoniul servește la prepararea aliajelor cu staniu sau plumb, cărora le conferă duritate și rezistență la acizi. Cele mai importante aliaje sînt: plumbul tare pentru litere de tipar (28% Sb, 5% Sn și 67% Pb), lagăre de osii (11% Sb, 80% Sn, 9% Cu) și Metalul Britannia (8% Sb, 2% Cu, 90% Sn). Aliajele de antimoniu cu plumb se folosesc drept matrițe din cauza punctului lor de topire scăzut și a faptului că se dilată la solidificare. Aliajele cu plumbul se mai utilizează la fabricarea șrapnelelor și a gloanțelor. Metalul englez este încă adesea utilizat pentru strălucirea și inalterabilitatea sa. În aliajele de antifricțiune intră în proporție de 15–25%. O compoziție poate fi: 75% Pb, 15% Sb, 8% Sn, 2% Cu. Negrul de antimoniu servește la bronzarea cuprului și fierului.

Combinațiile sale sînt utilizate ca pigmenți în pictură. Pentasulfura de diantimoniu s-a utilizat la vulcanizarea cauciucului. Aliaje cu antimoniu sau combinații ale sale se folosesc drept catalizatori de halogenare. Combinațiile sale se utilizează în medicină.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI CU HIDROGENUL

S-au descris în literatură două combinații: trihidrura de antimoniu, hidrogenul antimoniat SbH_3 sau stibina și hidrogenul antimoniat solid Sb_2H_2 sau dihidrura de diantimoniu. Combinațiile antimoniului cu hidrogenul sînt mai instabile decît cele ale arsenului și deci au un caracter reducător mai puternic.

Hidrogenul antimoniat solid Sb_2H_2. S-a admis formarea sa la electroliza clorurii de amoniu cu catod de antimoniu, la tratarea unui aliaj de zinc și antimoniu cu acid clorhidric, la descompunerea hidrurii gazoase cu acid sulfuric. E. Y. Weeks și G. Druce (1924–1925) pretind că o prepară prin electroliza hidroxidului de sodiu cu catod de antimoniu, din zinc și acid sulfuric în prezența unei sări de antimoniu sau hidrolizînd antimoniura de sodiu.

Hidrogenul antimoniat gazos SbH_3. Thompson și Pfaff l-au preparat în anul 1837 prin acțiunea acidului clorhidric asupra unui aliaj de Sb-Zn sau asupra compușilor de antimoniu și zinc:

$$Zn_3Sb_2 + 6H_2O = 3Zn(OH)_2 + 2SbH_3$$

Ridicarea temperaturii duce la scăderea randamentului. S-au folosit antimoniuri de sodiu, calciu şi magneziu, ultima fiind cea mai indicată. (A. Stock-1901):

$$Mg_3Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3$$

Randamentul este mai bun dacă se picură o soluţie de triclorură de antimoniu într-un flacon cu zinc şi acid sulfuric (Thompson-1837):

$$2SbCl_3 + 6Zn + 3H_2SO_4 = 2SbH_3 + 3ZnSO_4 + 3ZnCl_2$$

$$SbO_3^{3-} + 9H^+ + 3Zn = SbH_3 + 3Zn^{2+} + 3H_2O$$

S-a utilizat şi amalgamul de sodiu ca reducător. Cele mai bune rezultate se obţin cu hidrogen electrolitic:

$$Sb + 3H = SbH_3 \qquad \Delta H = 86,8 \text{ kcal}$$

Un catod de platină şi un anod de antimoniu în acid sulfuric 4N separate printr-o diafragmă furnizează un gaz cu 15% H_3Sb.

Se usucă pe clorură de calciu sau pentaoxid de difosfor şi se extrage hidrura trecînd-o printr-un tub în U răcit cu aer lichid. Se poate face apoi vid în aparat. Prin încălzire se obţine stibină pură. Poate fi culeasă pe mercur.

La temperatura aerului lichid se formează o masă solidă cristalină, incoloră, care se topeşte la — 91,5°C, dînd un lichid ce fierbe la —17°C. Gazul este incolor, cu gust şi miros neplăcut. Are densitatea cu 3% mai mare decît cea calculată d_{15} 4,360. Apa dizolvă o cincime din volumul său, alcoolul de 15 ori volumul său. Eterul, benzenul, eterul de petrol îl dizolvă apreciabil.

Formarea stibinei din elemente este endotermă (ΔH = — 33,9 kcal). Energia liberă moleculară la presiunea parţială de 1/100 atm este 27,8 kcal. Aceste constante explică instabilitatea sa. Stibina se descompune lent la temperatura ordinară fără o cauză externă, antimoniul depunîndu-se pe perete:

$$SbH_3 = Sb + 3/2\ H_2 \qquad \Delta H = -34 \text{ kcal/mol}$$

Stibina nu are tendinţa să dea săruri oniu. Are caracter reducător. Cu un mare exces de oxigen, combustia sa poate fi completă:

$$2SbH_3 + 3O_2 = Sb_2O_3 + 3H_2O$$

Halogenii atacă stibina formînd hidracizi, halogenuri de antimoniu sau antimoniu liber. Cu clorul se formează pentaclorură de antimoniu, cu iodul triiodură de antimoniu. Hipocloritul de sodiu şi acidul iodic oxidează stibina. Cu oxigenul formează amestecuri detonante care ard cu depunere de antimoniu. Cu sulful se formează hidrogen, sulfuri de antimoniu şi antimoniu. Hidrogenul sulfurat reacţionează cu stibina astfel:

$$2SbH_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6H_2$$

Acidul azotos și azotic acționează oxidant. Pentaclorura de fosfor acționează asupra stibinei conform reacției :

$$3PCl_5 + SbH_3 = 3PCl_3 + 3HCl + SbCl_3$$

Triiodura de antimoniu pune în libertate metalul și se formează acid iodhidric. Cu dioxidul de carbon sub acțiunea scînteilor electrice se formează metal, apă și oxid de carbon. Hidroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși o atacă, reducîndu-o la metal. Cu azotatul de argint se formează antimoniură de argint, argint și acid antimonios :

$$3AgNO_3 + SbH_3 = Ag_3Sb + 3HNO_3$$

Stibina reacționează cu multe metale sau săruri metalice formînd antimoniuri, care în multe cazuri nu corespund stărilor de oxidare uzuale ale metalelor sau ale antimoniului. Flacăra de hidrogen ce conține stibină turtită pe un perete rece de porțelan dă un depozit metalic strălucitor, ușor de distins de arsen datorită insolubilității sale în apa de Javel și volatilității sale mai mici.

Proprietăți fiziologice. Stibina reduce oxihemoglobina producînd hemoliză. Este un toxic puternic. Unii derivați ai stibinei se folosesc în medicină. Cei mai toxici sînt derivații antimoniului trivalent.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI CU HALOGENII

Se cunosc combinații în care antimoniul funcționează tri și pentavalent (tabelul 108). Pe lîngă acestea există compuși care aparent corespund altor valențe, însă aceștia pot fi considerați compuși micști, de exemplu $SbF_5 . nSbF_3$ cu $n = 2$, 3, 4 sau 5. Mai acreditată este ideea existenței unei cloruri a antimoniului tetravalent. Analiza termică indică și existența unei cloruri neașteptate $SbCl_9$.

Tabelul 108. **Proprietățile fizice ale halogenurilor antimoniului**

Combinația	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C	Căldura de formare ΔH kcal/mol	Starea de agregare la temperatura obișnuită	Culoarea
SbF_3	~319 subl.	292	216	Solid	Incolor
$SbCl_3$	220,2	73,4	91,4	Solid	Incolor
$SbBr_3$	280	96,6	60,0	Solid	Incolor
SbI_3	401	167	22,8	Solid	Galben

Trihalogenurile de antimoniu se dizolvă în dizolvanți nepolari ca benzenul și disulfura de carbon. Structurile geometrice și electronice ale acestor halogenuri se aseamănă cu cele ale trihalogenurilor de fosfor. Aceste

halogenuri au tendința de a hidroliza. Hidroliza triclorurii de antimoniu nu are loc complet și se formează un precipitat de oxiclorură :

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2H^+ + 2Cl^-$$

Tendința de hidroliză scade pe măsură ce crește caracterul metalic. Trihalogenurile de antimoniu prezintă un caracter salin marcant.

Trifluorurile și triclorurile de antimoniu adiționează ioni de halogeni spre a da ioni complecși : $[SbF_5]^{2-}$, $[SbCl_6]^{3-}$ și $[Sb_2F_7]^-$. S-ar aștepta ca poliedrele formate să fie neregulate, deoarece antimoniul posedă un dublet de electroni neparticipant în stratul de valență. Ionul $[SbF_5]^{2-}$ este octaedric, pe cînd ionul $[Sb_2F_7]^-$ are structura din fig. 228, cu un vîrf al octaedrului ocupat de un dublet.

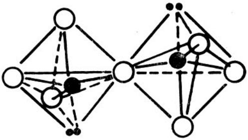


Fig. 228

În nici-un compus $MSbF_4$ (M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl) nu s-a găsit ionul SbF_4^-. În $KSbF_4$ există ionul $Sb_4F_6^{4-}$ format din unități octaedrice legate prin vîrfuri.

Fluoruri de antimoniu. *Trifluorura de antimoniu* SbF_3. A fost preparată de J. J. Berzelius (1824) din trioxid de diantimoniu și acid fluorhidric și de J. B. Dumas (1826) din fluorură de mercur (II) și antimoniu :

$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3 + 3H_2O$$

Excesul de acid fluorhidric se distilă. Se purifică prin sublimare. Cristalizează în ace albe. Monocristalele sînt ortorombice. Are structura de piramidă triunghiulară. Distanța Sb-F = 2,03 Å și unghiul F-Sb-F = — 88° (A. Byström și A. Westgren—1943—1945). Este vorba de o structură moleculară în cristal. Este delicvescentă. Se topește la 292°C și fierbe la 319°C. Este solubilă în apă (100 g H_2O la 0°C dizolvă 385 g SbF_3) și în alcool metilic. Solubilitatea mare în alcool și cetone se explică prin legături de hidrogen. SbF_3 este un neelectrolit.

Trifluorura atacă sticla și hidrolizează. Bromul și clorul deplasează fluorul. Cu silicocloroformul are loc reacția :

$$3SiHCl_3 + 4SbF_3 = 3SiF_4 + 2Sb + 2SbCl_3 + 3HCl$$

Dintre compușii de adiție se pot cita $SbF_3 . nNH_3$ (n = 2, 3, 4, 6), $(NH_4)_2SO_4 . SbF_3$ care este un mordant. Halogenii se adiționează formînd : SbF_3Cl_2, SbF_3Br_2 și SbF_3I_2. Cu fluorurile metalelor alcaline formează săruri duble care sînt veritabili complecși, fluoroantimoniați (III) sau antimonofluoruri ($KSbF_4$, K_2SbF_5 etc.).

Pentafluorura de antimoniu SbF_5. J. J. Berzelius (1824) a preparat pentafluorura de antimoniu din pentaoxid de diantimoniu și acid fluorhidric, iar H. Moissan a realizat sinteza din elemente. Se poate

prepara din pentafluorură de antimoniu și acid fluorhidric (O. R u f f și F. P l a t o — 1909):

$$SbCl_5 + 5HF = SbF_5 + 5HCl$$

Este un lichid gros, uleios, de densitate 2,99 la 23°C, care se topește la 7°C și fierbe la circa 150°C. Pentafluorura de antimoniu are o structură bipiramidală triunghiulară. Viscozitatea înaltă și tensiunea superficială, sugerează că SbF_5 este un material polimerizat. Concluzia este susținută de măsurători de rezonanță magnetică nucleară. S-a propus o structură bazată pe punți de fluor (C. J. H o f f m a n, B. E. H o l d e r și W. L. J o l l y — 1958). Tensiunea superficială și parachorul arată că este puternic asociată. Este higroscopică și formează un lichid $SbF_5.2H_2O$. În amestecul SbF_5-HF există legături de hidrogen între compuși (R. C. S h a i r și W. F. S c h u r i g — 1951).

Pentafluorura de antimoniu formează compuși de adiție $SbF_5.A$ ($A = I_2$, SO_2, NO_2, P_2O_5, $2SbF_3$ și $5SbF_2$), $2SbF_5.A$ (A = S, Se, Te, $3NH_3$). Cu fluorurile metalice formează fluoroantimoniați care sînt săruri ale acidului hexafluoroantimonic $H[SbF_6]$ (G. A. O l a h — 1965). Se citează: $(NO)(SbF_6)$, $(NO_2)SbF_6$, $(ClO_2)SbF_6$, $(BrF_2)SbF_6$, $(IF_4^+)(SbF_6^-)$ și $M[SbF_6]$ (M = metal alcalin, NH_4, Ag. Tl).

Cloruri de antimoniu. *Triclorura de antimoniu* $SbCl_3$. B a z i l i u s V a l e n t i n u s a preparat triclorura de antimoniu distilînd metalul cu sublimat corosiv:

$$2Sb + 3HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3Hg$$

Astăzi se tratează trisulfura de diantimoniu cu acid clorhidric concentrat:

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftarrows 3H_2S + 2SbCl_3$$

Dacă sulfura de antimoniu (III) conține arsen și staniu, clorurile respective se separă prin distilare fracționată fiind mai volatile. Triclorura de antimoniu distilă la 160°C. Se redistilă și se cristalizează din disulfură de carbon. Alte procedee utilizează acțiunea clorului asupra trioxidului de diantimoniu amestecat cu sulf sau asupra trisulfurii de diantimoniu în cloroform. Diclorura de tionil atacă metalul:

$$2Sb + 3SOCl_2 = 2SbCl_3 + 3/2\ S + 3/2\ SO_2$$

Se mai poate obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra metalului sau trioxidului de diantimoniu sau reducînd pentaclorura de antimoniu cu antimoniu metalic. Este un compus cristalin incolor, care se topește la 73°C. Curba de răcire indică prezența a trei forme alotrope. Densitatea la 20°C este 3,14. Valoarea medie a punctului de fierbere este 220°C. Densitatea vaporilor este 7,8 iar cea teoretică 7,82, ceea ce arată că nu are loc nici o disociere nici o asociere. Aceasta concordă cu măsurătorile crioscopice și ebulioscopice. Momentul de dipol este $5{,}16 \cdot 10^{-18}$u. e.s. C.G.S. în dioxan.

Triclorura de antimoniu este diamagnetică și conduce rău curentul. Studii de raze X arată că $SbCl_3$ are o structură piramidală cu distanța Sb-Cl = 2,32 Å și unghiul Cl-Sb-Cl = 99,5° (I. Lindquist și A. Niggli — 1956).

Triclorura de antimoniu este solubilă în soluțiile acizilor, alcool absolut, eter, disulfură de carbon, clorură de sulf, cloroform, acetonă.

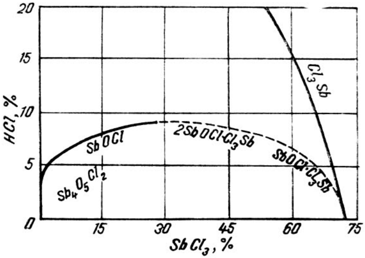


Fig. 229

Fluorul deplasează clorul din triclorura de antimoniu. Clorul se adiționează formînd pentaclorură și la rece $SbCl_5.2Cl_2$. Triclorura de antimoniu dizolvă bromul și iodul. Sulful deplasează la cald clorul formînd sulfură de antimoniu (III). Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și zincul eliberează antimoniul. Hidroliza $SbCl_3$ este reprezentată de reacția:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl + H_2O \rightleftharpoons SbOOH + 3HCl$$

$$2SbOOH \rightleftharpoons Sb_2O_3 + H_2O$$

Un studiu mai complet al sistemului $SbCl_3$ — HCl-H_2O (J. M. Van Bemmelen, P. A. Marbings și U. H. Noodt — 1903) arată existența unor compuși (fig. 229). Cu un exces mare de apă se obține trioxidul de diantimoniu puțin solubil:

$$2SbCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6HCl$$

Prin fierbere sau mai repede în tub închis la 150°C, reacția este totală.

Triclorura de antimoniu formează o serie de produși de adiție: $SbCl_3.3HCl$, $2SbCl_3.HCl.3H_2O$, $SbCl_3.nNH_3$ ($n = 1, 2, 3$). Se mai obțin compuși de adiție cu pentaclorura de fosfor, tribromura de bor, bromura de cianogen, dioxidul de azot în prezența urmelor de peroxid etc.

Triclorura de antimoniu are o constantă dielectrică mare, și este un acceptor puternic de ioni clor. Unele cloruri se dizolvă în triclorură de antimoniu topită dînd soluții conductibile:

$$MCl + SbCl_3 \rightleftharpoons M^+ + SbCl_4^-$$

Există un număr mare de săruri care derivă de la acidul $H[SbCl_4]$, de tipul $M'[SbCl_4]$ ($M' = NO, NH_4, Na, K, Ba, Cu, Sn$ etc.). Se mai cunosc și săruri de tipul M'_2SbCl_5, ca de exemplu $K_2[SbCl_5]$ și de tipul $M'_3[SbCl_6]$, de exemplu $K_3[SbCl_6]$. Cu antipirina și iodura de potasiu în soluție clorhidrică triclorura de antimoniu formează un precipitat galben auriu (sensibilitatea 1/20 000 antimoniu în soluție). Triclorura de antimoniu este oxidată de bromatul de sodiu. :

$$3SbCl_3 + 6HCl + NaBrO_3 = 3SbCl_5 + NaBr + 3H_2O$$

Reacția poate fi utilizată în titrimetrie pentru dozarea antimoniului. Triclorura de antimoniu poate fi utilizată drept catalizator și agent de clorurare. Triclorura de antimoniu servește la îmbrunarea obiectelor de fier și oțel (de exemplu a armelor), pentru colorarea obiectelor de alamă și a altor obiecte metalice, deoarece are acțiune protectoare. Antimoniul mai electropozitiv se depune pe aceste metale, în timp ce o cantitate de metal mai puțin nobil trece în soluție :

$$2Sb^{3+} + 3Fe = 3Fe^{2+} + 2Sb$$

Tetraclorura de antimoniu $SbCl_4$. R. F. Weinland și H. Schmidt (1905), F. Ephraim și W. Weinberg (1909) susțin că în reacția :

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4$$

se formează o combinație. Culoarea neagră-violet a lichidului a fost însă explicată și prin prezența antimoniului în cele două stări de valență. Molecula ar trebui să fie paramagnetică sau dublă dacă este diamagnetică $Cl_4Sb\text{-}SbCl_4$. Studii conductometrice pledează pentru existența ionilor $(SbCl_4)^+$ și $(SbCl_4)^-$ (M. I. Usanovich, T. Sumarokova și M. B. Beketov — 1953). S-au preparat săruri de tipul $M_2[SbCl_6]$ colorate în violet-negru izomorfe cu cele ale staniului, ale platinei și ale plumbului tetravalent, ceea ce reprezintă un argument pentru existența $SbCl_4$ și a ionului $[SbCl_6]^{2-}$.

Cloroantimoniții sînt incolori și cloroantimoniații sînt galbeni-verzui. Ionul $[SbCl_6]^{2-}$ ar trebui să fie paramagnetic și este diamagnetic ca și cînd în cristal ar fi grupe egale de $[SbCl_6]^-$ și $[SbCl_6]^{3-}$, ceea ce reprezintă o nouă incertitudine.

Pentaclorura de antimoniu $SbCl_5$. Pentaclorura de antimoniu se obține prin acțiunea clorului în exces asupra metalului (V. Rose — 1825, 1858). Clorul în exces se separă prin distilare sub punctul de fierbere al pentaclorurii. Clorul poate acționa și asupra triclorurii de antimoniu pe care o oxidează:

$$Sb + 3/2\ Cl_2 \longrightarrow SbCl_3 + Cl_2 \longrightarrow SbCl_5 \qquad \Delta H = -105\ kcal$$

Pentaclorura este un lichid galben ca lămîia. Se solidifică la 3°C și fierbe la circa 140°C. Începe să se disocieze la punctul de fierbere și devine galbenă

$$SbCl_5 \rightleftarrows SbCl_3 + Cl_2$$

Difracția de electroni arată că pentaclorura de antimoniu gazoasă are o structură de bipiramidă trigonală de simetrie $\mathbf{D_{3h}}$. În stare solidă este vorba de un cristal molecular. Distanța Sb-Cl a atomilor din planul ecuatorial este aceeași în solid și gaz însă distanțele Sb — Cl spre vîrful piramidelor sînt mai scurte cu 0,05 Å (S. Ohlberg — 1954). Densitatea sa este 2,3356 la 20°C. Se solidifică la — 13°C. Din spectrul Raman s-au tras concluzii în sensul unei structuri ionice $(SbCl_4)^+Cl^-$. Conduce rău curentul. În anhidridă sulfuroasă este un conductor. Nu se ionizează în soluție. La 21,5°C constanta dielectrică este 3,78.

Pentaclorura de antimoniu reacționează cu clorul formînd un compus de adiție $SbCl_5.2Cl_2$. Cu iodul au loc reacțiile :

$$SbCl_5 + I_2 = SbCl_3 + 2ICl$$

$$3SbCl_5 + 2I_2 = SbCl_5 \cdot 3ICl + 2SbCl_3 + ICl$$

Pentaclorura de antimoniu pune iodul în libertate din iodura de potasiu :

$$SbCl_5 + 2KI = SbCl_3 + 2KCl + I_2$$

Hidrogenul fosforat, disulfura de carbon și monosilanul au acțiune reducătoare asupra pentaclorurii de antimoniu :

$$PH_3 + 3SbCl_5 = 3SbCl_3 + PCl_3 + 3HCl$$

$$2SbCl_5 + CS_2 = 2SbCl_3 + CCl_4 + 2S$$

Acționează oxido-reducător cu tribromura de bor :

$$3SbCl_5 + 5BBr_3 = 3SbBr_3 \cdot 5BCl_3 + 3Br_2$$

Au fost semnalați compușii de adiție : $SbCl_5(1,4)\ H_2O$, $SbCl_5.5HCl.10H_2O$. În prezența acidului fluorhidric se formează $SbCl_2F_3.2HF$. Cu apa sau hidrogenul sulfurat s-au obținut compușii $SbOCl_3$, și respectiv $SbSCl_3$. Saturînd cu clor o soluție clorhidrică de trioxid de diantimoniu se obține acidul cloroantimonic $HSbCl_6.5H_2O$. Acesta se mai obține și dizolvînd pentaclorură de antimoniu în acid clorhidric concentrat. Cu clorurile metalice formează săruri numite cloroantimoniați care derivă de la acizii H_3SbCl_8, H_2SbCl_7 și $HSbCl_6$. Se admite că în sărurile cu exces de clor, clorul suplimentar este legat de cation ($[MgCl]^+\ [SbCl_6]^-.10H_2O$). Se cunosc produși de hidroliză ai acidului hexacloroantimonic: $(SbOHCl_5)^-$, $[Sb(OH)_2\ Cl_4]^-$.

Hidroliza pentaclorurii de antimoniu s-a scris și astfel :

$$SbCl_5 + 2H_2O \rightleftarrows SbO_2Cl + 4HCl$$

$$SbO_2Cl + 2H_2O \rightleftarrows H_3SbO_4 + HCl$$

Se cunosc compuși de adiție cu combinații organice.

S-au studiat viscozimetric, conductometric și crioscopic sistemele $SbCl_5$-I_2, $SbCl_5$-ICl și $SbCl_3$-ICl. Aceste metode au dat indicații asupra existenței compușilor $I^+[SbCl_6]^-$. nICl unde $n = 1,2$ (Y. A. Fialkov și I. L. Abarbarchuk 1949 — 1953). S-a preparat și acidul $[AsCl_2^+]$ $(SbCl_6^-]$ (V. Gutmann — 1951). Pentaclorura de antimoniu se utilizează drept clorurant și catalizator.

Bromuri de antimoniu. *Tribromura de antimoniu* $SbBr_3$. Se obține direct din elemente (G. S. Serullas -1828). Reacția între elemente se poate executa cu brom dizolvat în disulfură de carbon. Distilînd un amestec de sulfat de antimoniu și bromură de potasiu uscată se obține tribromură de antimoniu. Reynaud (1920) a obținut-o din pulbere de antimoniu și brom sub atmosferă de eter. Compusul $SbBr_5$. $(C_2H_5)_2O$ pierde bromul și eterul pe acid sulfuric.

Tribromura de antimoniu se prezintă ca prisme incolore sau octaedri romboidali. Molecula are o structură piramidală. Densitatea sa este 4,148 la 23°C. Fierbe la 283°C și se topește la 90°C. Densitatea de vapori indică un compus nedisociat. Posedă un moment de dipol de $2{,}9 . 10^{-18}$ u.e.s. CGS. Se dizolvă în eter, disulfură de carbon și tribromură de arsen. Tribromura de antimoniu hidrolizează formînd SbOBr, $Sb_2O_5Br_2$. Reacționează cu bromul formînd pentabromură. Cu halogenurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase formează compuși micști : $3SbBr_3.2MX$. Se utilizează drept catalizator.

Tetra și pentabromura de antimoniu. R. F. Weinland și E. Feige (1903) au preparat sarea $SbBr_4.2RbBr$ sau Rb_2SbBr_6. Se cunoaște și $(NH_4)_2$. $SbBr_6$. A Turco și L. Mazzoni (1954) nu au putut pune în evidență ionul Sb^{4+}. Sarea de rubidiu este diamagnetică, ceea ce pune sub semnul întrebării existența antimoniului tetravalent.

Pentabromura de antimoniu s-a preparat prin acțiunea bromului asupra hidrogenului antimoniat. Dintr-o soluție bromhidrică concentrată de brom și tribromură de antimoniu cristalizează plăci negre de $H_2SbBr_6 . 3H_2O$. Se cunosc săruri de la acest acid (R. F. Weinland și E. Feige — 1903).

Ioduri de antimoniu. *Triiodura de antimoniu* SbI_3. Prin acțiunea iodului ca atare sau dizolvat în disulfură de carbon, benzen sau alcool și antimoniu se prepară SbI_3. Printr-o dublă descompunere între iodura de potasiu și sulfatul de antimoniu sau triclorura de antimoniu rezultă triiodură de antimoniu. Trebuie lucrat în mediu anhidru în prezența unui deshidratant (H_2SO_4, H_3PO_4) altfel rezultă SbOI.

Există o iodură hexagonală roșie cristalizată din disulfură de carbon, una ortorombică galbenă obținută prin sublimare, una monoclinică verde-galbenă obținută prin acțiunea luminii asupra unei soluții de triiodură de antimoniu în disulfură de carbon. Cea hexagonală are densitatea 4,84, se topește la 170,8°C și fierbe la 401°C. Are un moment de dipol $1{,}5 . 10^{-8}$ u.e.s. CGS. Este solubilă în cloroform, alcool, benzen, disulfură de carbon.

Modificaţia hexagonală se transformă în cea ortorombică la 114°C. Ultima este izomorfă cu triclorura şi tribromura de antimoniu. Molecula de triiodură de antimoniu are o structură piramidală.

Triiodura de antimoniu distilă în atmosferă de hidrogen fără descompunere. Este descompusă de apă cu formare de oxiiodură. Adiţionează acid iodhidric gazos în prezenţa apei formînd cristale galbene-aurii de acid tetraiodoantimonios $H[SbI_4].5H_2O$. Cu sulful în disulfură de carbon formează $SbI_3.3S_8$. Formează combinaţii duble hidratate cu halogenurile metalice alcaline.

Existenţa pentaiodurii de antimoniu este controversată (E. M o n t i g n i e — 1941).

Halogenuri mixte. Se cunosc numai combinaţiile $SbCl_3F_2$, $SbCl_2F_3.2HF$ şi SbI_2Br de la care derivă anionul complex $(SbBrI_3)^-$. Prima se obţine în reacţia (T. S w a r t s — 1895):

$$2SbF_3 + SbCl_5 + 2Cl_2 = 3SbCl_3F_2$$

Este un compus cristalin, galben pal, care se topeşte la 55°C. Este complet disociată la 360°C.

Încălzind în autoclavă la 150°C un amestec de acid fluorhidric şi pentafluorură de antimoniu se obţine $SbCl_2F_3.2HF$ (W. B. W h a l l e y — 1948).

Trifluorodiclorura de antimoniu se obţine în reacţia între trifluorură de antimoniu şi clor la 135°C sub o anumită presiune (A. L. H e n n e şi P. T r o t t — 1947). Tratarea pentaclorurii de stibiu cu trifluorură de arsen produce $[SbCl_4]^+F^-$ care este un electrolit puternic în trifluorură de arsen lichidă şi se descompune la peste 83°C (L. K o l d i t z — 1957).

Oxihalogenuri. În procesul de hidroliză a halogenurilor se formează intermediar oxihalogenuri. Dintre oxicloruri cele mai sigure sînt SbOCl şi $Sb_4O_5Cl_2$.

Oxiclorura SbOCl se obţine descompunînd triclorura de antimoniu cu alcool absolut în tub închis la 150°C sau încălzind amestecul:

$$Sb_2O_3 + HgCl_2 \rightleftarrows HgO + 2SbOCl$$

Constă din cristale albe romboedrice. Posedă o reţea stratificată (M. E d s t r a n d—1953). Straturile constau din ioni $[Sb_5O_6Cl_4]^{2+}$ legate prin ionii Cl^- care mai rămîn.

Pulberea lui V. Algaroth $Sb_4O_5Cl_2$ se obţine hidrolizînd la rece triclorura de antimoniu. Este o pulbere albă, cristalizată în sistemul monoclinic. Se dizolvă în acid clorhidric şi acid tartric. Pulberea lui Algaroth izomorfă cu $Sb_4O_5Br_2$ cristalizează în reţea stratificată (M. E d s t r a n d — 1947).

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE ANTIMONIULUI

Se cunosc sigur trei oxizi ai antimoniului: Sb_2O_3, Sb_2O_4 și Sb_2O_5. Încălzind pentaoxidul de diantimoniu, A. Simon (1927) și E. Thaler (1927) au pus în evidență patru oxizi, dintre care Sb_6O_{13} poate fi scris ca $Sb_2O_5 . 2Sb_2O_4$ (fig. 230). F. S. Dainton (1947) a ajuns la concluzii asemănătoare oxidînd vaporii de antimoniu. Toți oxizii de antimoniu sînt solizi de culoare albă. Trioxidul de diantimoniu este amfoter, el se dizolvă atît în baze cît și în acizi. Din cauza proprietăților acide foarte slabe ale trioxidului de diantimoniu, antimoniții sînt puternic hidrolizați. Caracterul bazic al trioxidului de diantimoniu indică faptul că elementul posedă un caracter mai metalic decît arsenul.

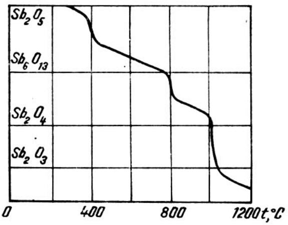


Fig. 230

Trebuie remarcat că nici un acid al antimoniului nu se cunoaște. Proprietățile lor și constantele de aciditate nu se pot studia decît indirect, studiind hidroliza sărurilor lor alcaline. Deși există analogie între compușii oxigenați ai fosforului, arsenului și antimoniului, totuși aceasta nu este perfectă. Formulele din tabelul 109 sînt în unele cazuri comode însă nereale.

Tabelul 109. **Combinațiile oxigenate ale antimoniului**

Gradul de oxidare	Oxizii	Acizii	Sărurile
3	Sb_2O_3 trioxid de diantimoniu, anhidridă antimonioasă	→	Sb^{3+}, SbO^+ Săruri de antimoniu și antimonil și $NaSbO_2$ dioxoantimoniați (III), metaantimoniați
4	Sb_2O_4 Dioxid sau anhidridă mixtă	→	$K_2Sb_2O_5$ (?) hipoantimoniați
5	Sb_2O_5 pentaoxid de diantimoniu anhidrida antimonică	→	M_3SbO_4 tetraoxoantimoniați (V), ortoantimoniați; $M'SbO_3$ trioxoantimoniați (V), metaantimoniați; $M'Sb(OH)_6$ hexahidroxoantimoniați (V), impropriu piroantimoniați $M_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$

Trioxidul de diantimoniu Sb_2O_3. Trioxidul de diantimoniu se găsește în natură ca senarmontit (H. H. de Sénarmont — 1851) sau ca valentinit (Bendaut — 1832).

Se prepară prin hidroliza triclorurii de antimoniu redistilată cu o soluție fierbinte de amoniac. Se reia operația pînă cînd lichidul nu mai conține clor și se spală cu apă pînă cînd nu mai are reacție alcalină. Se poate hidroliza sulfura de antimoniu (III) tratată cu sulfatul unui metal alcalin și acid sulfuric. Trisulfura de diantimoniu reacționează în tub închis la 200°C, cu oxidul de mercur (II) astfel:

$$Sb_2S_3 + 3HgO \rightleftharpoons 3HgS + Sb_2O_3$$

Antimoniul ca atare poate fi oxidat cu aer, apă și oxidanți:

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3 \quad \Delta H = -2.167 \text{ kcal}$$

Rezultă și prin tratarea triclorurii sau a pulberii lui Algaroth cu carbonat de sodiu:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2$$

$$Sb_4O_5Cl_2 + Na_2CO_3 = 2Sb_2O_3 + 2NaCl + CO_2$$

Se prezintă în două forme cristaline: valentinitul prismatic ortorombic și senarmontitul octaedric cubic. Cînd se încălzește, varietatea cubică, devine ortorombică la 570°C:

$$Sb_2O_3(\text{cubic}) \rightleftharpoons Sb_2O_3(\text{ortorombic}) \qquad \Delta H = 3{,}2 \text{ kcal}$$

Transformarea este enantiotropă însă cu o viteză foarte lentă de la dreapta la stînga, ceea ce explică faptul că valentinitul poate exista în natură la temperatura obișnuită. Valentinitul ortorombic se obține arzînd antimoniul la 630°C și răcind lent trioxidul de diantimoniu. Se mai formează tratînd o soluție clorhidrică de clorură de antimoniu (III) caldă cu carbonat de sodiu și filtrînd, sau descompunînd oxiclorura de antimoniu cu vapori de apă la 150°C sau calcinînd sulfura de antimoniu (III). Trioxidul de diantimoniu este alb ca zăpada cînd este pur. Densitatea valentinitului este 5,67. Studiul cristalelor cu raze X arată că este vorba de o macromoleculă $(Sb_2O_3)_n$ unidimensională. Unghiurile Sb-O-Sb sînt 115 și 129°, iar unghiurile O-Sb-O sînt 81, 91 și 99° (fig. 231).

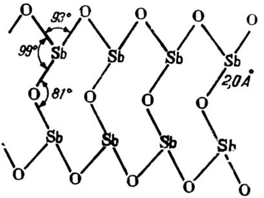
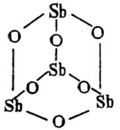


Fig. 231

A. Byström (1947) afirmă că în cristal există dimpotrivă molecule Sb_4O_6.

Structura formei cubice este de tip diamant. În nodurile rețelei se găsesc molecule Sb_4O_6 de structura alăturată:



Pentru a prepara varietatea cubică stabilă la frig se hidrolizează triclorura $SbCl_3$ în prezența unui mare exces de apă sau mai simplu cu amoniac sau carbonat de sodiu pentru a evita formarea oxiclorurii de antimoniu. Senarmontitul se obține condensînd rapid vaporii de oxid. În acest fel se păstrează structura Sb_4O_6 ca în cazul P_4O_6 și As_4O_6. Densitatea de vapori indică formula Sb_4O_6. Disocierea sa începe peste 1560°C. Este o formă instabilă la temperatura ordinară. Densitatea sa medie este 5,3. Se topește la 656°C. Temperatura de fierbere este 1456°C.

Anhidrida antimonioasă este un amfoter.

Reacțiile anhidridei antimonioase în mediu bazic și acid sînt:

$$Sb_2O_3 + 2HO^- \rightleftarrows 2SbO_2^- + H_2O$$

$$Sb_2O_3 + 2H^+ \rightleftarrows 2SbO^+ + H_2O$$

Din soluții alcaline cristalizează antimoniați (III) ca de exemplu $NaSbO_2 \cdot 3H_2O$. Aceștia sînt niște metaantimoniați. Ei se dizolvă în acid clorhidric concentrat. Cu acizii se formează săruri de antimoniu (III):

$$Sb_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2SbCl_3 + 3H_2O$$

$$Sb_2O_3 + 6HNO_3 \rightleftarrows 2Sb(NO_3)_3 + 3H_2O$$

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Sărurile de antimoniu se obțin greu în stare pură deoarece hidrolizează ușor dînd compuși bazici insolubili numiți săruri de antimonil SbOCl, $(SbO)_2SO_4$. Trioxidul de diantimoniu este redus de hidrogen la roșu. Cu clorul la cald formează cloruri. Încălzit în aer între 590 și 775°C formează tetraoxid. Cu trifluorura de brom formează un compus de adiție complex $SbBrF_8$ sau $(BrF_2)^+(SbF_6)^-$. Trioxidul de diantimoniu reacționează cu sulful formînd sulfură de antimoniu (III) și anhidridă sulfuroasă. Cu clorura de sulf formează triclorură de antimoniu, anhidridă sulfuroasă și sulf. Este redus ușor de cărbune și oxid de carbon. Azotura de bor îl reduce, iar tetraclorura de siliciu reacționează după reacția:

$$3SiCl_4 + 2Sb_2O_3 = 4SbCl_3 + 3SiO_2$$

Cianurile, formiaţii, metalele alcaline, magneziul, aluminiul îl reduc la metal. Amalgamul de sodiu îl reduce la hidrură şi metal. Tiosulfatul de sodiu îl transformă în sulfură de antimoniu (III).

Trioxidul de diantimoniu intră în constituţia unor sticle şi de aceea se întrebuinţează la fabricarea emailurilor.

Acidul antimonios şi antimoniţii. Trioxidul de diantimoniu se dizolvă în hidroxizi, ca o anhidridă acidă. Antimoniţii trataţi cu acizi ar trebui să elibereze acid antimonios, însă se pune în libertate oxid şi apă fără a se cunoaşte precis modul de disociere al acestora. Oxizii hidrataţi se obţin prin acţiunea acizilor, hidroxizilor sau a sării unui metal alcalin asupra unei soluţii de tartrat dublu de antimoniu şi potasiu. Se mai obţin prin acţiunea sulfatului de cupru asupra unei soluţii alcaline de sulfură de antimoniu (III) sau descompunînd emeticul cu acid clorhidric.

Curba presiunilor de vapori la deshidratare sau hidratare la 18°C, nu indică formarea unui hidrat definit ci numai a unor forme coloidale de trioxid de diantimoniu (fig. 232). Totdeauna trioxidul de diantimoniu conţine pe lîngă moleculele de apă, ioni H^+, HO^- şi alţi ioni adsorbiţi. Deci nu este vorba de acizi antimonioşi definiţi (A. Simon şi H. Poehlmann — 1925), ci de coloizi care reţin apa mai mult sau mai puţin prin adsorbţie. Numai convenţional se admite existenţa unui acid metaantimonios care se disociază ca o bază spre a da ionul antimonil:

$$SbO_2^- + H^+ \rightleftarrows SbOOH \rightleftarrows SbO^+ + OH^- \quad (pK \sim 10)$$

Aceşti acizi se formează de pildă în reacţia:

$$K(C_4O_6H_2Sb)\cdot H_2O + H_2SO_4 + 2H_2O = H_6C_4O_6 + KHSO_4 + Sb(OH)_3$$

Dimpotrivă există în soluţii alcaline săruri numite antimoniţi care se pot reprezenta ca metaantimoniţi $MSbO_2 . nH_2O$, sau hidroxoantimoniţi $M[Sb(OH)_4]$, pentru a evita scrierea unei săruri hidratate.

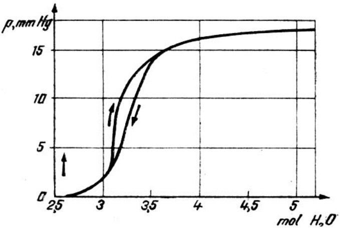


Fig. 232

Antimoniţii metalelor alcaline sînt puternic hidrolizabili. Formează soluţii clare numai în exces de alcalii. Sînt reducători puternici. Reduc azotatul de argint la metal, cromaţii la cromiţi etc. Sarea de sodiu este mai puţin solubilă decît cea de potasiu. Prin dublă descompunere cu sărurile metalelor grele se formează precipitate asimilabile cu un amestec de oxizi hidrataţi.

Oxidul uscat, la fierbere, reacţionează cu alcoolii sau fenolii formînd esteri $Sb(OR)_3$ bine definiţi şi distilabili. Apa se îndepărtează prin disti-

lare sau antrenare cu un lichid auxiliar (B. A. Arbuzov și V. S. Vinogradova — 1951). Antimoniții anhidri se obțin prin deshidratarea oxizilor în proporții stoechiometrice (Zn, Mg, Mn, Fe^{II}, Co^{II}, Ni) la cald sau încălzind în vid sau în gaz inert. Structura lor (fig. 233) arată că este vorba de lanțuri octaedrice cu M în centru. Atomii de antimoniu leagă aceste lanțuri (S. Stähl — 1943).

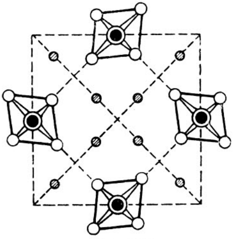


Fig. 233

Recunoaștere și determinare. Sărurile solubile de antimoniu se recunosc prin tratare cu o iodură de potasiu 10% în prezența acidului sulfuric pur. Se formează un precipitat roșu cărămiziu de triiodură de antimoniu. Cu hexametilentetramina se formează un precipitat caracteristic. În soluție clorhidrică diluată de acid tartric formează cu pirogalolul un precipitat alb. Tioureea, tetrametiltioureea, metilfluorona, derivații aldehidei salicilice sînt reactivi specifici pentru sărurile solubile ale antimoniului. Pe o lamă de platină în contact cu un grăunte de staniu apare o pată brună. Sărurile antimoniului trivalent formează cristale incolore în soluție cloroformică cu cupferona $(C_6H_5N_2O_2)_3Sb$.

Tetraoxidul de diantimoniu Sb_2O_4. Se găsește în stare naturală ca cervantită și sub formă monohidratată ca stibiconită sau ocru de antimoniu. Relațiile oxizilor de antimoniu cu Sb_2O_4 sînt :

$$Sb_2O_3 + 1/2\ O_2 \underset{960°C}{\overset{700-900°C}{\rightleftarrows}} Sb_2O_4 \xleftarrow{350-400°C} Sb_2O_5$$

Se observă că tetraoxidul de diantimoniu nu se oxidează niciodată la pentaoxid de diantimoniu. Are aspectul unei pulberi albe-slab gălbuie care devine galbenă la încălzire. Cervantita naturală constă din cristale ortorombice de densitate 4,08. Densitatea celui preparat crește cu durata calcinării. Diagrama de raze X amintește pe cea a trioxidului de diantimoniu. Tetraoxidul de diantimoniu hidratat este cubic.

Acest compus trebuie privit ca $Sb^{III}Sb^{V}O_4$ (O. Zedlitz — 1932). Este rău conducător de electricitate. Deși greu solubil în apă soluția înălbăstrește hîrtia de turnesol.

Antimoniul reduce tetraoxidul de diantimoniu, iar sulfura de amoniu îl reduce la trioxid de diantimoniu și se degajă dioxid de sulf. De asemenea este redus de amestecul de acid clorhidric și iodură de potasiu :

$$Sb_2O_4 + 8HCl + 2KI = 2SbCl_3 + I_2 + 4H_2O + 2KCl$$

Este redus ușor de hidrogen, carbon și cianură de potasiu la metal. Are căldura de formare circa 209 kcal. Este puțin solubil în apă $(3{,}8 \cdot 10^{-5} g \cdot l^{-1})$.

Prin metodele titrimetrice în soluție s-au pus în evidență ionii Sb^{3+} și Sb^{5+} (N. Konopik și J. Zwiauer — 1952). Este un oxid acid deoarece se dizolvă în hidroxizi alcalini, dar nu se dizolvă în acizi. Se pare că îi corespund săruri numite antimoniați (IV), care se obțin prin topirea hidroxizilor alcalini cu tetraoxid de diantimoniu (de exemplu $K_2Sb_2O_5$). Se consideră o anhidridă mixtă.

Pentaoxidul de diantimoniu. Se obține pentaoxid de diantimoniu din pulbere de antimoniu și oxid de mercur sau mai practic oxidînd antimoniul, sulfura de antimoniu (III) sau alți compuși cu acid azotic, peroxid de sodiu sau apă oxigenată. În laborator se lucrează într-un refrigerent cu reflux.

Oxidul astfel obținut este insolubil, însă reține o cantitate de apă în parte combinată. Se poate usca încălzindu-l fără a depăși temperatura de 300°C.

Se poate obține și hidrolizînd pentaclorura de antimoniu cînd se obține un compus hidratat care se usucă. Tratînd antimoniații cu acizi puternici se obține pentaoxidul de diantimoniu. Anhidrida antimonică este o pulbere galbenă care se închide la culoare la încălzire. Are densitatea 3,78. Studiile cu raze X ale cristalului cubic nu sînt concordante din cauza prezenței apei în probele respective. Prin piroliză, pentaoxidul de diantimoniu pierde apă de hidratare apoi apă de constituție. Pierderea oxigenului începe paralel între 350 și 400°C. Este insolubil în apă și solubil în acid clorhidric și hidroxizi alcalini.

Măsurînd presiunea oxigenului la diferite temperaturi se trage concluzia că pentaoxidul de diantimoniu nu se descompune sub 350°C. Căldura de formare a pentaoxidului de diantimoniu fiind de circa 230 kcal reacțiile corespunzătoare sînt exoterme.

Hidrogenul născînd transformă cantitativ pentaoxidul de diantimoniu în hidrogen antimoniat. Pentaoxidul de diantimoniu este redus de hidrogen, carbon și oxid de carbon la temperaturi de 100—200°C. Clorul, la temperatură moderată, formează triclorură de antimoniu și oxigen. Analog reacționează sulful formînd trisulfură de diantimoniu și dioxid de sulf. Cu clorura de sulf are loc reacția :

$$2Sb_2O_5 + 6S_2Cl_2 = 4SbCl_3 + 5SO_2 + 7S$$

Cu tetraclorura de siliciu, în tub închis, are loc reacția :

$$5SiCl_4 + 2Sb_2O_5 \xlongequal{260°C} 5SiO_2 + 4SbCl_3 + 4Cl_2$$

Este dizolvat la cald de acidul clorhidric concentrat. Uneori a fost utilizat drept catalizator.

Hidrații pentaoxidului de diantimoniu. Pentaoxidul de diantimoniu este practic insolubil în apă, totuși înroșește hîrtia de turnesol. El se dizolvă într-o soluție concentrată de hidroxid de potasiu formînd antimoniat (V) de potasiu.

Prin hidroliza soluţiilor acide de pentaclorură de antimoniu sau prin fierberea soluţiilor care conţin hidroxid de potasiu cu acid azotic se obţin precipitate albe ce conţin pentaoxid de diantimoniu şi apă. Hidraţii aceştia se încadrează în formele $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$). S-a crezut că există mai mulţi acizi.

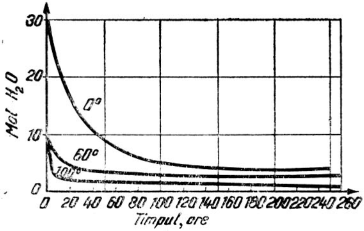


Fig. 234

Pe baza analogiei cu fosforul şi arsenul, s-a admis că există metaantimoniaţi, piroantimoniaţi şi ortoantimoniaţi, fără a epuiza lista hidraţilor. E. S. T o m u l a (1921) a crezut că prin măsurători de conductibilitate a pus în evidenţă ortoacidul. G. J a n d e r (1918) a arătat că nu există hidraţi definiţi ci este vorba de un gel care suferă o deshidratare continuă (fig. 234). Presiunea de vapori prezintă histerezis. Acest gel este peptizabil prin acizi sau baze, care sînt greu de spălat. La ultramicroscop s-a pus în evidenţă caracterul dispers al sistemelor.

Antimoniaţii. Antimoniaţii au fost descrişi prin analogie cu fosfaţii. Această analogie limitează condensarea anionilor de antimoniat la cîteva tipuri SbO_3^-, $Sb_2O_7^{4-}$ şi SbO_4^{3-}, pe cînd studiul radiocristalografic relevă chiar pentru compuşii anhidri o structură macroionică.

Pe baza unei idei teoretice a lui L. P a u l i n g (1933) asupra analogiei cu telurul şi pe baza raporturilor razelor s-au găsit cu raze X structuri în care antimoniul este hexacoordinat.

Topind pentaoxidul de antimoniu cu hidroxid de potasiu şi dizolvînd topitura în apă, cristalizează substanţa numită piroantimoniat acid de potasiu :

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$$

Măsurători de conductibilitate arată prezenţa a doi ioni, ca pentru un acid monobazic, şi nu a cinci ioni cum ar trebui să rezulte din disocierea unei sări acide ce derivă de la un acid tetrabazic :

$$K_2H_2Sb_2O_7 \rightleftharpoons 2K^+ + 2H^+ + Sb_2O_7^{4-}$$

Rezultatele au fost confirmate crioscopic, prin viteză de difuziune și prin dializă. Plecînd de la anionul $[Sb(OH)_6]^-$ unele săruri trebuie reformulate: $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$ ca $2Na[Sb(OH)_6]$, $Mg(SbO_3)_2 . 12H_2O$ ca $Mg(H_2O)_6[Sb(OH)_6]_2$, $NaF \cdot SbOF_3 \cdot H_2O$ ca $Na[SbF_4(OH)_2]$, $Cu(NH_3)_2(SbO_3)_2 \cdot 9H_2O$ ca $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3][Sb(OH)_6]_2$ și $LiSbO_3 . 3H_2O$ este scris ca $Li[Sb(OH)_6]$ Spectrele în infraroșu ale acestor săruri sînt diferite de cele ale piroacizilor din această grupă.

P. Souchay și D. Peschansky (1948) au preparat acidul $H[Sb(OH)_6]$ oxidînd cu apă oxigenată o soluție alcalină de oxid de antimoniu (III) precipitînd cu alcool și purificînd produsul. Acidul se condensează în mediu insuficient alcalin:

$$6Sb(OH)_6^- + 3H^+ \rightleftarrows HSb_6O_{17}^{3-} + 19H_2O \qquad K = 8{,}5 \cdot 10^{-23}$$

În mediu alcalin se pare că pot exista compuși de condensare minoră:

$$2[Sb(OH)_6]^- + HO^- = [Sb_2O_6(OH)]^{3-} + 6H_2O$$

S-au preparat compuși și cu grad mai mare de condensare ca de exemplu $K_3[Sb_5O_{14}]$. Prin dublu schimb s-au preparat hexahidroxoantimoniați, considerați altă dată metaantimoniați, hidratați: $Ag[Sb(OH)_6]$, $K[Sb(OH)_6]$ Pare deci exclusă existența anionilor SbO_3^-, $Sb_2O_7^{4-}$ și SbO_4^{3-} analogi fosforului și arsenului.

Se poate imagina ionul hexahidroxoantimoniat $[Sb(OH)_6]^-$ rezultat dintr-un pentahidroxid ipotetic $Sb(OH)_5$ prin alipirea unui ion OH^-, așa cum ionul cloroantimoniat $SbCl_6^-$ provine din $SbCl_5$ și Cl^-. După cum se vede, antimoniul are numărul de coordinație șase față de numărul de coordinație patru al fosforului și arsenului. Descompunînd termic hexahidroxoantimoniații, topind pentaoxidul de diantimoniu cu carbonatul unui metal alcalin sau trioxidul de diantimoniu la aer cu carbonatul unui metal alcalin sau un oxid metalic se obțin compuși în care există totdeauna grupele octaedrice SbO_6. S-au obținut astfel compuși de formule $M'SbO_3$, $M''Sb_2O_6$, $M'''SbO_4$, (M''' =Fe, Al, Cr, Rh, Ga) și $M'_2Sb_2O_7$ (M''=Sr, Ca, Cd, Pb).

Metaantimoniații sînt dimorfi, una din forme fiind de tipul ilmenit.

Din categoria a doua, cînd raza lui M'' nu este prea diferită de a antimoniului (Mg^{2+}=0,80 Å, Zn^{2+} = 0,74 Å, Fe^{2+} = 0,75 Å, Co^{2+} =0,72Å, Ni^{2+} = 0,69 Å și Sb^{5+} = 0,62 Å), se obțin compuși cu grupe octaedrice SbO_6 aliniate, cu două laturi paralele comune în lungul celulei prismatice. Ionii M'' sînt aliniați de-a lungul acestor laturi. Celula constă din trei motive Sb_2O_6 asemănătoare rutilului, de unde numele de trirutil. Cînd raza lui M'' este mai mare (Cd^{2+} =0,97 Å, Ca^{2+} = 0,99 Å, Hg^{2+} =1,10 Å, Sr^{2+} = 1,13 Å, Pb^{2+} =1,21 Å Ba^{2+} =1,35 Å) celula devine prismatică hexagonală.

Oxizii micști de tipul $M'''Sb^{V}O_4$ au structura rutilului în care metalul și antimoniul ocupă la întîmplare locurile metalului tetravalent.

O soluție a unui antimoniat este un bun agent de oxidare :

$$SbO^{+} + 5H_2O = HSb(OH)_6 + 3H^{+} + 2e \qquad E^{\circ} \approx -0{,}7\ V$$

Acidul antimonic este considerabil mai slab decît acidul arsenic și în consecință antimoniații suferă o hiroliză puternică în soluție apoasă.

Recunoaștere și determinare. Metodele principale utilizează iodul, bromații, permanganații și dicromații drept oxidanți. Pentaclorura de antimoniu formează cu difenilbutadiena o colorație violetă. Piroantimoniații formează cu clorura hexaaminocobaltică, cristale caracteristice (W. A. Hynes și L. K. Yanowski — 1938). Antimoniul pentavalent formează cu acidul bromhidric concentrat un complex galben caracteristic (W. Nielsch și G. Böltz — 1954). Antipirina formează cu săruri de antimoniu pentavalent în soluție clorhidrică un precipitat roșu-cărămiziu, pe cînd cu ionii trivalenți unul galben auriu. Cu rodamina B, antimoniul formează o pată violetă și cu acidul fosfomolibdic una albastră. Metoda se poate utiliza și colorimetric.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI CU SULFUL

În reacția dintre sulf și antimoniu se obține trisulfura de diantimoniu. S-au descris și o tetra și o pentasulfură de diantimoniu. Trisulfurii și pentasulfurii de diantimoniu le corespund săruri numite tioantimoniți și tioantimoniați. Din analiza termică a sistemului S—Sb s-a pus în evidență numai trisulfura de diantimoniu. Sulfurile de antimoniu au caracter amfoter deoarece se dizolvă în baze și acizi concentrați. Analogia acestor compuși cu cei ai arsenului este totală. Sulfurile de antimoniu sînt insolubile în carbonat de amoniu spre deosebire de cele de arsen.

Trisulfura de diantimoniu Sb_2S_3. Trisulfura de diantimoniu se găsește în stare naturală cristalizată numită stibină.

Trisulfura de diantimoniu cristalină, se obține prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra vaporilor de triclorură de antimoniu, direct din elemente sau disociind pentasulfura la 200°C în curent de dioxid de carbon.

Trisulfura de diantimoniu amorfă se obține trecînd un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție acidă de antimoniu, ca un precipitat roșu. Cu clorura de antimoniu reacția este reversibilă

$$3H_2S + 2SbCl_3 = Sb_2S_3 + 6HCl$$

Încălzind varietatea amorfă, aceasta devine neagră cenușie topindu-se la 550°C Produsul topit, răcit lent, cristalizează ca stibină, însă prin răcire bruscă se obține un solid sticlos roșu, care pulverizat dă o pulbere portocalie. Trisulfura de diantimoniu amorfă se obține răcind brusc sulfura topită.

Trisulfura de diantimoniu cristalizează în sistemul ortorombic şi are densitatea 4,65. Cristalele au forma unor prisme lungi ortorombice, piramidale şi adesea au aspect fibros. Se topeşte la 549°C. Sublimă în absenţa aerului la 500°C şi fierbe la 1180°C. Conduce rău curentul electric rezistivitatea sa fiind 10^8 $\Omega \cdot$cm. În stare topită devine conductibilă. Conductibilitatea creşte la lumină mai ales la lumină verde, ceea ce permite fabricarea unor celule fotoelectrice. Mici cantităţi de impurităţi au o importanţă mare. Constanta dielectrică este sub 81. Cu raze X s-a dovedit că trisulfura de diantimoniu roşie este amorfă şi trece între 75 şi 115°C în cea neagră cristalină. Densitatea sulfurii amorfe este circa 4,2.

Trisulfura de diantimoniu coloidală se obţine trecînd un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluţie de sare de antimoniu diluată sau prin tartratul de antimonil, mojarînd trisulfura de diantimoniu cu zahăr şi dizolvînd-o în apă sau trecînd hidrogen sulfurat prin soluţie de antimoniat de sodiu în prezenţa gelatinei.

Culoarea depinde de mărimea micelelor. Aceasta trece de la roşu la galben, cînd concentraţia trece de la $2{,}5 . 10^{-5}$ la 10^{-7}. Lumina transmisă este complet polarizată. Eliminînd hidrogenul sulfurat, hidrosolul devine mai sensibil la electroliţi.

Trisulfura de diantimoniu este un compus exoterm. Disocierea începe pe la 600°C. Este redusă de hidrogen peste 360°C, de carbon, disulfură de carbon şi oxid de carbon:

$$Sb_2S_3 + 3CO \rightleftarrows 2Sb + 3COS$$

Antimoniul este deplasat din sulfură de metalele alcaline, aluminiu, zinc, fier şi cupru (700°C). Halogenii deplasează sulful, în condiţii diferite de temperatură, formîndu-se trihalogenuri. Trisulfura de diantimoniu arde în aer cu flacără albastră formînd anhidridă sulfuroasă şi un amestec pe oxizi de antimoniu. Ozonul şi apa oxigenată o transformă în sulfat pe antimoniu. Chiar apa la fierbere o oxidează. Cu apă în exces se formează acid antimonic, iar în mediu alcalin antimoniaţi. Acidul sulfuric diluat transformă trisulfura de diantimoniu amorfă în cristalină, iar cel concentrat formează sulfat de antimoniu, dioxid de sulf şi sulf. Acidul azotic o transformă în sulfaţi, azotaţi şi sulf, iar cel fumans în acid antimonic şi sulfaţi. Prin topire cu azotat de potasiu şi cărbune are loc reacţia:

$$Sb_2S_3 + 8KNO_3 + 6C = 2Sb + 3K_2SO_4 + K_2CO_3 + 4CO_2 + CO + 4N_2$$

Prin topire sau dizolvare în soluţii alcaline, la fierbere, se formează antimoniţi şi tioantimoniţi.

Trisulfura de diantimoniu este oxidată de oxidul de mercur (II) la 200°C:

$$Sb_2S_3 + 3HgO \rightleftarrows 3HgS + Sb_2O_3$$

Trisulfura de diantimoniu se dizolvă în acid fluorhidric cu formare de complecşi, iar cu acidul clorhidric are loc reacţia reversibilă:

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftarrows 2SbCl_3 + 3H_2S$$

Cu acidul iodhidric se formează o iodosulfură de antimoniu SbSI. Cu clorurile fosforului se formează triclorură de antimoniu și trisulfură de difosfor. Cu oxiclorura de carbon la 300°C formează triclorură de antimoniu.

Trisulfura de diantimoniu amestecată cu un azotat sau un clorat de potasiu dă prin combustie o lumină albă vie, utilizată în pirotehnie.

Tioantimoniții. Se prepară tioantimoniți prin topirea simultană a celor două sulfuri, sau prin acțiunea unei sulfuri solubile asupra trisulfurii de diantimoniu, sau dintr-un tioantimonit solubil cu sarea metalului respectiv :

$$Sb_2S_3 + 3S^{2-} = 2\,SbS_3^{3-}$$

Topind clorurile de cupru, argint, plumb, staniu cu trisulfura de diantimoniu se obțin tioantimoniții respectivi. Prin acțiunea hidroxizilor alcalini sau alcalino-pămîntoși asupra trisulfurii de diantimoniu se obțin tioantimoniți :

$$Sb_2S_3 + 6OH^- = SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-} + 3H_2O$$

Tratînd trisulfura de diantimoniu cu sulfură acidă de amoniu și precipitînd cu alcool se formează tioantimoniți de amoniu :

$$Sb_2S_3 + 6NH_4HS = 2(NH_4)_3SbS_3 + 3H_2S$$

Tioantimoniții metalelor alcaline sînt solizi, galbeni, roșii sau bruni și se topesc fără descompunere în absența aerului. Cei ai metalelor grele sînt negri sau roșii. Unii dintre ei se pot obține în stare cristalină, de exemplu $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$. Încălziți la aer, tioantimoniții se descompun formînd anhidridă sulfuroasă și oxizi metalici. T o c c o, într-un exces de imaginație, i-a considerat ca derivînd de la acizii : H_3SbS_3, $HSbS_2$, $H_4Sb_2S_5$, $H_6Sb_4S_9$, $H_2Sb_4S_7$, $H_{10}Sb_8S_{17}$ și $H_2Sb_2S_{13}$. Deși există un număr mare de astfel de compuși, se știe puțin asupra structurii lor.

Tetrasulfura de diantimoniu. Se presupune că se formează tetrasulfura de diantimoniu prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra soluțiilor de tetraoxid de diantimoniu sau descompunînd cu acid tartric soluția de trisulfură de diantimoniu în sulfat acid de potasiu. Sarea lui Schlippe se descompune conform reacției :

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_4 + S + 6NaCl + 3H_2S$$

Prin acțiunea disulfurii de carbon asupra pentasulfurii de diantiomniu s-ar obține tetrasulfură de diantimoniu.

Pentasulfura de diantimoniu. Această combinație există în stare naturală. Este cunoscută în practică sub denumirea de sulf aurit de antimoniu (sulfur-auratum).

Se prepară prin acțiunea hidrogenului sulfurat la rece asupra compușilor antimoniului pentavalent. Se lucrează cu pentaclorură de antimoniu

sau mai bine cu pentaoxid de diantimoniu în soluție clorhidrică 10—20% (R. Bunsen — 1878). Descompunerea unui tioantimoniat cu acizi furnizează pentasulfură de diantimoniu:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5 + 3Na_2SO_4 + 3H_2S$$

Trecînd un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție clorhidrică de pentaclorură de antimoniu se formează pentasulfură de diantimoniu. Sulful separat se îndepărtează cu disulfură de carbon.

Proaspăt precipitată, pentasulfura de diantimoniu are o culoare roșie albastră, însă se descompune lent dînd un amestec de trisulfură de diantimoniu portocalie și sulf. Are aspectul unei pudre colorată în brun-negru, brun-galben, roșu-oranj. La 110°C se descompune termic în tetrasulfură de diantimoniu și sulf, iar între 110 și 150°C se descompune în trisulfură de diantimoniu și sulf, apoi sublimă în absența aerului.

Hidrogenul la roșu o reduce la antimoniu. Încălzită în aer arde. Este solubilă în acid clorhidric concentrat. În mediu amoniacal este oxidată de apa oxigenată.

Tioantimoniații. Topind pentasulfura de diantimoniu cu sulfură de sodiu și sulf și lăsînd să se răcească se depune sarea lui K. F. Schlippe (1821) $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ în tetraedri strălucitori efluorescenți la aer uscat:

$$3Na_2S + Sb_2S_5 = 2Na_3\,[SbS_4]$$

Se obține și prin acțiunea hidroxidului de sodiu fierbinte asupra unui amestec de sulf și trisulfură de diantimoniu. S-au preparat o serie de combinații complexe de la sarea lui K. F. Schlippe: $[SbS_4]\ [Cren_2] \cdot 2H_2O$, $[SbS_4]\ [Co(NH_3)_6]$ etc.(en fiind etilendiamină). Pentasulfura de diantimoniu este solubilă în polisulfuri alcaline. Se formează tioantimoniați.

Sulfurile de antimoniu sînt folosite pentru a vulcaniza cauciucul și pentru a-l colora. Anumite amestecuri care conțin sulfuri și oxisulfuri sînt folosite ca pigmenți în pictura fină (chinovar de antimoniu). Kermesita (sau kermesul mineral) este o oxisulfură naturală roșie ca cireașa sau cafenie auriu de formulă $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$, care a fost reprodusă și în laborator.

Halogenosulfuri. Tratînd cu atenție triclorura de antimoniu topită cu un curent de hidrogen sulfurat uscat se obține un compus roșu brun de tioclorură de antimoniu SbSCl. Prelungind acțiunea hidrogenului sulfurat se obțin cristale prismatice de formulă $Sb_4S_5Cl_2$. În reacția dintre pentaclorură de antimoniu și hidrogen sulfurat se separă cristale albe de tiotriclorură de antimoniu $SbSCl_3$. Hidrogenul sulfurat acționează asupra tribromurii de antimoniu formînd tiobromură de antimoniu SbSBr.

Prin acțiunea iodului, a acidului iodhidric sau a iodurii de potasiu asupra trisulfurii de diantimoniu se formează tioiodură de antimoniu SbSI. Cristalizează în sistemul ortorombic și se topește la 392°C.

Oxisulfuri de antimoniu. În natură există kermesita $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$. Pe cale termică s-a preparat $Sb_2O_3 \cdot 5Sb_2S_3$. Se cunosc și alte oxisulfuri (F. Faktor — 1900).

Triselenura de diantimoniu Sb_2Se_3. Triselenura de diantimoniu se prepară din elemente sau trecînd hidrogen selenat printr-o soluție de tartrat de antimoniu. Studiul metalografic al sistemului Sb-Se pune în evidență net ca și curbele de topire existența acestei combinații. Are proprietăți semiconductoare interesante. Se utilizează ca termistor. Tratînd un selenoantimoniat alcalin cu acid clorhidric se obține o pulbere neagră de pentaselenură de diantimoniu Sb_2Se_5. Direct din elemente se obține și tritelurura de diantimoniu Sb_2Te_3.

Alte săruri. Antimoniul formează săruri bazice care conțin grupa SbO^+ numită antimonil. Ele se obțin prin hidroliza sărurilor normale ale antimoniului :

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows 2SbOCl + 2H^+ + 2Cl^-$$

sau prin cristalizare din soluțiile trioxidului de diantimoniu, tratat cu acizi adecvați :

$$Sb_2O_3 + 2H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows 2SbONO_3 + H_2O$$

Pulberea lui Algaroth este o oxiclorură. Ea se obține prin reacția :

$$4SbCl_3 + 5H_2O = Sb_4O_5Cl_2 + 10HCl$$

Sulfatul de antimoniu (III). Trioxidul de diantimoniu se dizolvă în acid sulfuric :

$$2Sb(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Răcind soluția, cristalizează sulfatul neutru de antimoniu. Cu apa hidrolizează dînd sulfați bazici. Se descompune termic. Există sulfați acizi : $Sb_2(SO_4)_3 \cdot xSO_3(x = 1{,}5)$ și un număr de sulfați bazici.

Azotatul de antimoniu (III) $Sb(NO_3)_3$. A fost obținut tratînd cu azotat de argint o soluție acetonică de triclorură de antimoniu. Hidrolizează în soluție. Prin acțiunea acidului azotic asupra antimoniului sau a trioxidului se obține, ca și în cazul acidului sulfuric, un azotat bazic $2Sb_2O_3 \cdot N_2O_5$.

Fosfatul de antimoniu (III). Prin acțiunea cristalelor de acid fosforic asupra pulberii de antimoniu la 330°C se formează fosfat de antimoniu (III). Se obține și în reacția dintre acid fosforic și triclorură de antimoniu sau prin acțiunea acidului fosforic amestecat cu acid azotic asupra antimoniului (J. C. H u t t e r — 1953). Este redus de hidrogen la 450°C :

$$SbPO_4 + 4H_2 \rightleftarrows P + Sb + 4H_2O$$

Se cunosc și alți fosfați, un perclorat $Sb(ClO_4)_3$, izocianat $Sb(NCO)_3$ etc.

COMBINAȚII ORGANICE ALE ANTIMONIULUI

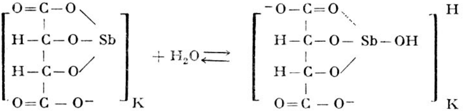
Se cunosc stibine primare, secundare și terțiare asemănătoare aminelor, fosfinelor și arsinelor. Se cunosc săruri de stiboniu cuaternar. Ca și în cazul arsenului nu se cunoaște radicalul stiboniu SbH_4^+. Trihidrura de

antimoniu nu manifestă proprietăţi bazice. Oxizii de antimoniu tri şi pentavalent reacţionează cu polialcoolii formînd combinaţii complexe cu condiţia ca două grupe hidroxilice să se găsească în poziţie *cis*.

Emeticul tartric. Fierbînd sub reflux tartratul acid de potasiu cu trioxid de diantimoniu proaspăt precipitat, filtrînd şi răcind, se depun cristale incolore de $K(SbOH_2)\cdot C_4H_2O_6\cdot 1/2\ H_2O$. Acestea se mai obţin prin tratarea oxiclorurii de antimoniu cu tartat de potasiu:

$$SbOCl + HKC_4H_4O_6 = (SbO)KC_4H_4O_6 + HCl$$

Emeticul a fost studiat de E. Péligot (1847), E. Jungfleisch, H. Schiff (1863). În anul 1931, H. Reihlen şi E. Hezel au propus o formulă în care antimoniul se leagă prin trei valenţe principale de trei atomi de oxigen, spre deosebire de cercetătorii anteriori care admit existenţa unei grupe $-Sb=O$ sau $\rangle Sb-OH$ legată de doi atomi de oxigen. Prepararea unor combinaţii complexe antimonotartrice (G. Spacu—1949) (de exemplu $(C_4O_6H_2Sb)^-[Co(NH_3)_6]Cl\cdot 5H_2O$ şi altele anhidre) arată că emeticul are formula $(C_4O_6H_2Sb)K\cdot 1{,}5\ H_2O$. Caracterul slab acid se explică pe baza reacţiei de hidroliză:



Emeticul se utilizează în industrie ca mordant şi contra bolilor tropicale. Ca vomitiv se administrează doze de 3—5 cg emetic.

Prin acţiunea iodurilor alchilice asupra unui aliaj de antimoniu şi sodiu C. J. Löwig şi Schweizer (1850) au preparat trietil, trimetil şi triizoamilstibina. A. W. Hofmann (1857) a utilizat dietilzincul sau dietilmercurul pentru prepararea compuşilor organo-antimonici. Astăzi se prepară mai ales compuşii aromatici pentru utilizările lor în medicină (A. Michaelis şi L. Reese — 1882). Sînt mai mult sau mai puţin toxici. Se cunosc combinaţii ale antimoniului trivalent şi pentavalent.

Stibine alchilice. Pe baza metodelor amintite se pot scrie următoarele reacţii de preparare a stibinilor alchilice:

$$3RX + K_3Sb = R_3Sb + 3KX$$

$$3ZnR_2 + 2SbCl_3 = 2R_3Sb + 3ZnCl_2$$

Compuşii se purifică prin tratare cu brom cînd se formează dibromtrialchil stibina care se distilă în prezenţa zincului pentru a reţine bromul.

Trialchilstibinele sînt albe, stabile și insolubile în apă. Primii termeni se aprind la aer. Adiționează halogeni. Halogenurile respective încălzite în atmosferă de azot pierd o moleculă de halogenură organică :

$$(CH_3)_3SbCl_2 = (CH_3)_2SbCl + CH_3Cl$$

F. A. Paneth și H. Loleit (1935) au obținut tetrametil-distibine, asemănătoare cacodilului, prin acțiunea radicalilor liberi asupra antimoniului metalic :

$$2Sb + 4CH_3^{\cdot} = 2Sb(CH_3)_2^{\cdot} \longrightarrow (CH_3)_2Sb - Sb(CH_3)_2$$

Tetrametildistibina este roșie închis. Adiționează brom sau iod formînd R_2SbX. Oxidînd trimetilstibina cu oxid de mercur (II) se obține oxidul de trimetilantimoniu sub forma unui compus alb cristalin, solubil în apă și alcool :

$$(CH_3)_3Sb + HgO = (CH_3)_3SbO + Hg$$

Prin dublă descompunere și pe cale directă se obțin halogenotrialchilantimoniați :

$$3RMgCl + SbCl_5 = R_3SbCl_2 + 3MgCl_2$$

Hidroliza acestora conduce la o bază slabă, $R_3Sb(OH)_2$. Cu raze X s-a dovedit că cei doi halogeni se găsesc la o distanță mai mare indicînd o legătură ionică. Se pot obține compuși tetraalchilantimonici prin reacția dintre o iodură alchilică și trialchilstibine :

$$(CH_3)_3Sb + ICH_3 = [(CH_3)_4Sb)]I$$

S-a obținut și hidroxidul de tetraalchilantimoniu prin reacții de tipul :

$$2[R_4Sb]I + Ag_2O + H_2O = 2AgI + 2[R_4Sb]OH$$

Prin dublul schimb s-a obținut sulfatul de tetrametilantimoniu, care cristalizează cu cinci molecule de apă :

$$Ag_2SO_4 + 2[(CH_3)_4Sb]I = 2AgI + [(CH_3)_4Sb]_2SO_4$$

Stibine arilice. Primii termeni se prepară prin metoda V. Grignard pe cînd cei superiori prin metoda A. Michaelis și L. Reese (1882—1886) în eter :

$$3BrAr + 6Na + SbCl_3 = Ar_3Sb + 3NaCl + 3NaBr$$

Încălzind unii derivați rezultă triarilstibine :

$$3(Ar_2Sb)_2O = 4Ar_3Sb + Sb_2O_3$$

$$3C_6H_5SbO = (C_6H_5)_3Sb + Sb_2O_3$$

Triarilstibinele sînt substanțe cristalizate, cu puncte de topire bine definite și stabile la aer. Ele adiționează halogenii și anumiți acizi și reduc sărurile de cupru (II), taliu (III) și fier (III) : :

$$(C_6H_5)_3Sb + 2H_2SO_4 = (C_6H_5)_3SbSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

$$(CH_3)_3Sb + 2HCl = (CH_3)_3SbCl_2 + H_2$$

Prin încălzire pe baia de apă cu acid azotic sau sulfonitric la 40°C are loc o oxidare a triarilstibinelor la $Ar_3Sb(NO_3)_2$ și nitrare în nucleul aromatic, ceea ce dovedește că legăturile Sb—C sînt destul de puternice.

Prin încălzire în vid (5—7 mm Hg) sau fierbînd trifenilstibina cu acid clorhidric, în alcool metilic, se obțin derivați de tipul Ar_2SbX :

$$Ar_3SbCl_2 = ArCl + Ar_2SbCl$$

$$(C_6H_5)_3Sb + HCl = (C_6H_5)_2SbCl + C_6H_6$$

Oxizii de arilstibine sînt solizi, cu puncte de topire fixe. Cei primari sînt amorfi, cei secundari cristalini, Formează săruri cu toți acizii. Cu piridina și chinoleina formează săruri de tip amoniu :

$$ArSbO + C_9H_7N + 3HCl = [C_9H_7NH]^+ [ArSbCl_3]^- + H_2O$$

Reducînd oxidul de difenilantimoniu cu acid hipofosforos se formează tetrafenilstibina $(C_6H_5)_2Sb-Sb(C_6H_5)_2$. S-au obținut acizi arilantimonici :

$$ArN_2OH + SbO_3H_2Na = ArSbO_3HNa + N_2 + H_2O$$

Se cunosc și acizi diarilantimonici preparați pe baza reacției :

$$ArN_2X + Ar'SbO + 2KOH = ArAr'SbO_2K + N_2 + KX + H_2O$$

Tratînd triarilstibinele cu apă oxigenată la rece se obține oxidul Ar_3SbO. Se cunosc și sulfurile respective. Există un număr de compuși heterociclici în care intervine antimoniul. Se menționează derivatul de la tiofen, stibacridina etc.

Compuși organici farmaceutici. Medicamentele cu antimoniu se utilizează în infecțiile produse de tripanosome de leishmania precum și în tratamentul schistomiazelor. Există combinații cu acțiune terapeutică în care antimoniul se leagă direct de un atom de carbon și medicamente în care antimoniul se leagă de carbon prin intermediul unui oxigen.

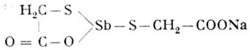
Acizii arilantimonici se prepară prin metoda E. Scheller (1927), tratînd o sare de diazoniu cu triclorură de antimoniu în acid acetic. Prin acțiunea ulterioară a apei și a ditionitului de sodiu se obține acidul arilantimonic (G. O. Doak și H. G. Steinman — 1946) :

$$ArN_2SO_4H + SbCl_3 \longrightarrow Ar-SbCl_3OSO_3H \xrightarrow{H_2O} Ar-SbO(OH)_2$$

Prezintă importanță practică unii derivați ai acidului *p*-aminofenilantimonic $RHNC_6H_4-SbOOHOX$ [de exemplu stilbacetina (Stylbenil R = $COCH_3$, X = Na) se utilizează în tratamentul bolii Kala-azar (leishmanioză gene-

ralizată)]. Cu neostilbosan sau etilstilbamină [R = H, X = $HN(C_2H_5)_2$] se obţin vindecări în proporţie de 98%.

Antimoniul formează combinaţii cu glicolii sau hidroxiacizii care se utilizează în farmacie. Emeticul, cu proprietăţi vomitive, face parte din aceste categorii. Tioglicolatul de antimoniu şi sodiu, mai puţin toxic decît emeticul, se utilizează la tratamentul leishmaniozelor şi al schistosomiazelor sub formă de injecţii. Fuadinul sau stilbofenul se prepară prin tratarea acidului pirocatechindisulfonic cu hidroxid de antimoniu şi precipitare cu alcool :



BISMUTUL

Simbol : Bi ; *Z* 83 ; Masa atomică 208,98

Bismutul a fost cunoscut probabil din antichitate, însă era confundat cu plumbul şi staniul. Egiptenii îl foloseau cu mult înaintea erei noastre. Basilius Valentinus l-a semnalat în anul 1413. Numele poate fi probabil raportat la termenul arab „wiss majaht" (ceva care se topeşte ca styrexul) sau la termenul germanic „wis mat" adică „weisse matte sau masse (metal alb) etc. Prima menţiune oficială a bismutului ca metal a fost făcută pe la 1530 de Georg Bauer numit după numele latin Agricola. A. Libavius (1660) l-a confundat cu antimoniu. Ettmuller (1690) îl confundă cu argintul. N. Leméry (1675) îl consideră un corp complex etc. Hellot (1737) combate părerile anterioare susţinînd că a preparat „veritabilul bismut". Între 1775—1810 s-au studiat reacţiile metalului. Combinaţiile sale au fost descrise de K. W. Scheele şi T. Bergman la sfîrşitul secolului al XVIII-lea. Prin lucrările lui H. Davy (1812) au început să fie studiate combinaţiile sale. Chiar în secolul al XVI-lea, oxidul de bismut (III) Bi_2O_3 era folosit ca vopsea, iar azotatul bazic de bismut ca fard (Alb de Spania).

Stare naturală În scoarţă se apreciază că există circa 10^{-7}%. Se găseşte asociat cu mineralele aurului, cobaltului şi staniului. Bismutul nativ se găseşte în filoane în roci cristaline sau în pături de argilă însoţit de minereuri de argint, cobalt, zinc, plumb, staniu şi wolfram. Se găseşte sub această formă în Saxonia, Elveţia, Franţa, Norvegia, Mexic, Canada, U.R.S.S., S.U.A., Australia, Africa de Sud, Peru, Chile, Bolivia.

Cele mai importante minerale sînt ocrul de bismut numit bismită sau oxidul de bismut (III), $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ (Boemia, Siberia, Franţa, Bolivia) şi bismutina sau sulfura de bismut (III) impurificată cu alte sulfuri. Bismutina se găseşte în cantităţi mari în Bolivia, Tasmania şi în cantităţi mici în România la Băiţa Bihorului. Bismutina este însoţită de silaonit $SeBi_3$, telurobismut Te_3Bi_2. Există şi alte minereuri mai complexe : chi-

viatita $S_{11}Bi_6Pb_2$, galenobismutita S_4Bi_2Pb, selenobismutita SSe_4Bi_2Pb, tapalpita $(S, Te)_3\ BiAg_3$. Uneori se găsesc carbonați foarte puri. Se cunoaște și un carbonat bazic, bismutitul $(BiO)_2\ CO_3$.

Obținere. Obținerea metalului este din cele mai simple. Fuzibilitatea metalului și reducerea sa ușoară simplifică enorm metalurgia sa. Minereurile de bismut sînt sfărîmate, spălate cu apă și supuse unor aparate magnetice pentru triere. Este necesar să fie îmbogățite.

Bismutul nativ se extrage prin topire ușoară, deoarece metalul se topește la circa 270°C în cuptoare de fontă. Metoda este neeconomică, putînd rămîne pînă la 33% Bi în minereu.

Se poate face o topire totală în cuptoare cu reverber, cu vatră de fier, cu un fondant ce depinde de natura mineralelor. Se utilizează obișnuit carbonat de sodiu cu 10—13% argilă și hematită, piroluzită sau difluorură de calciu. Se adaugă puțin carbonat de sodiu și se încălzește la o temperatură cît mai joasă, deoarece metalul se volatilizează în vid la circa 300°C.

Minereurile sulfuroase sînt transformate în oxizi prin prăjire în cuptor, cu reverber, cînd o parte din bismut trece în sulfat nerecuperabil. Arsenul și antimoniul trec în oxizi, în parte volatili și parțial în arsenați și antimoniați.

Operația se termină cu o reducere prin topire cu 3% cărbune și un amestec de var, carbonat de sodiu și difluorură de calciu. În al doilea cuptor cu reverber se încălzește din nou în flacără reducătoare, apoi pînă la roșu alb se topește metalul și se prinde în cuve sau recipiente de fontă acoperite cu argilă. La răcire se obține metal sub un strat de zgură ce conține sulfură de bismut (III) și de cupru acoperită de o zgură feruginoasă :

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

Minereurile oxigenate sînt reduse cu cărbune în cuptoare cu reverber sau pe cale umedă. Ultimul procedeu constă în tratare cu acid clorhidric, neutralizare cu carbonat de sodiu și diluare cu apă spre a forma clorura de bismut. Apoi se deplasează bismutul cu fier fin divizat sau alt metal (Pb, Zn, Sb, Cd, Cu, Mn).

Bismutul se poate depune electrolitic, mai ales pentru protecții contra coroziunii. Depozite aderente se obțin pe fier, oțel, cupru, aramă.

Bismutul pur se obține reducînd oxidul de bismut (II) cu vapori de potasiu produși prin acțiunea carburii de calciu asupra clorurii de potasiu.

Purificare. Toate procedeele furnizează bismut impur. Există impurități principale (Pb, Ag, Cu, As, Sb, S, Te) și impurități în cantități mici (Fe, Co, Ni, Sn, Au, Ag, Tl). Se poate purifica pe cale uscată sau umedă.

Prima metodă se poate realiza prin cristalizare fracționată și răcire lentă, ceea ce permite eliminarea plumbului și argintului în produșii de coadă. În general se fac topituri cu carbonat și clorat de potasiu, azotat de sodiu sau potasiu la care se poate adăuga clorură sau borat de sodiu.

Cuprul se poate elimina cu sulf, arsenul și antimoniul prin volatilizare peste 500°C, sulful prin topire cu fier și cărbune. Un procedeu recent pentru purificarea unor eșantioane cu peste 90% Bi constă în topire, eliminarea spumei, adăugare de sulf și carbonat de sodiu pentru îndepărtarea arsenului, antimoniului, cuprului, selenului și telurului. Sulful este scos din topitură cu sodă în spumă. Argintul se separă cu un aliaj de zinc cu 1–2% aluminiu. Cu clor la 400°C se elimină plumbul. Se spală cu sulfat acid de sodiu topit apoi cu sodă. Se formează un lingou sub sodă (A. R. Powel 1949–1950). Bismutul se poate rafina și electrolitic.

Metodele chimice sînt laborioase. Se preconizează cristalizarea azotatului mai ales pentru scopuri farmaceutice. Acesta este transformat în oxid care este redus cu cianură de potasiu. Se poate purifica bismutul prin acțiunea clorului la 410–445°C și distilare în vas de grafit cu clorură de zinc, ca flux (R. R. Rogers și R. A. Campbell – 1955). Puritatea produsului industrial depășește totdeauna 99%.

Bismutul coloidal se poate obține prin reducerea sărurilor sale. Ca reducători s-au utilizat aldehida formică, acid hipofosforos, diclorura de titan, tiosulfat de sodiu, manitol, ultrasunete iar ca protector protalbinat sau lisalbinat de sodiu, gumă arabică, agaragarul.

Proprietăți fizice. Bismutul are configurația electronică $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^3$. Se cunosc izotopi de la masa 197 la 215. Cei de la 207–210 au perioade de înjumătățire mari.

Bismutul este un solid alb strălucitor cu reflexe roșcate. Vaporii sînt colorați în verde sau albastru-verzui.

Cristalizează în sistemul romboedric. Este izomorf cu antimoniul și arsenul. Fiecare atom din rețea are trei vecini mai apropiați la 3,10 Å și trei vecini mai îndepărtați la 3,47 Å.

Din determinări de raze X se pare că într-un mic domeniu în stare lichidă se conservă aranjamentul ordonat, însă cu un alt număr de coordinație. Existența unor forme alotrope a fost mult controversată. S-a dovedit sigur că există o formă amorfă. Densitatea sa la 20°C este 9,7814. Densitatea scade cu creșterea temperaturii și variază cu creșterea presiunii (P. W. Bridgman – 1934–1940). Densitatea depinde de tratamentele suferite de eșantion și nu este indicată pentru studiul alotropiei. În stare de vapori bismutul formează molecule Bi_2 pînă la circa 1600°C. La 2000°C moleculele Bi_2 sînt total disociate în atomi.

Alături de gheață, Sb, Ge, Si și Ga are proprietatea excepțională de a-și micșora volumul la topire. Pentru acest motiv densitatea lichidului este 10,05 g/cm³, deci mai mare decît a solidului.

O anomalie în ce privește variația coeficientului de dilatare termică, puțin sub punctul de topire, pusă în legătură cu alotropia a fost explicată prin impuritățile din metal.

Bismutul se topeşte la 271°C. El poate rămîne în stare de supratopire circa 30°C sub punctul de topire. Temperatura de fierbere este în jur de 1560°C.

Conductibilitatea termică este de circa 50 ori mai slabă decît a argintului. La temperaturi joase, prezintă importanţă conductivitatea datorită vibraţiilor reţelei, iar la temperaturi înalte conductivitatea electronică. Aceasta este sensibil proporţională cu temperatura. Variază cu direcţia în cristal. Bismutul posedă importante proprietăţi fotoelectrice. Travaliul de extracţie este 4,2—4,3 eV. Asociaţia Bi—Cs permite construcţia fotocatozilor foarte sensibili în spectrul vizibil.

Bismutul este un element fluorescent în ultraviolet sub acţiunea razelor catodice. Este activator pentru sulfura de zinc, pirofosfatul de calciu etc. Este susceptibil de a fi utilizat pentru construcţia ecranelor de televiziune în culori.

Bismutul este substanţa cea mai diamagnetică pe unitatea de volum. Susceptibilitatea variază cu temperatura. Cristalele de bismut sînt anisotrope. Susceptibilitatea la temperaturi joase variază periodic cu cîmpul (efectul A. Haas-van Alphen 1930—1933).

Bismutul prezintă efect R. E. Hall, în cîmp magnetic. Coeficientul R.E. Hall devine negativ cînd grosimea stratului este peste circa 10^3 Å, adică în aceste condiţii se comportă ca un metal sau semiconductor *n*. Conductibilitatea electrică prezintă anomalii mai ales sub acţiunea presiunilor înalte sau a cîmpurilor magnetice. Conduce curentul electric mai rău decît metalele adevărate (1,4% faţă de argint). Conductibilitatea electrică este triplă faţă de cea a antimoniului. Se admite o variaţie bruscă a conductibilităţii corelată cu schimbul brusc al parcursului electronilor liberi. Parcursul liber al electronilor de conductibilitate pare a fi la temperatura ordinară de circa 2—4 μ (A. B. Pippard şi R. G. Chambers — 1952). Studiul rezistenţei în cîmpuri magnetice a permis să se aprecieze partea relativă la electroni şi cea datorită reţelei (E. S. Borovik şi B. G. Lazarev — 1951).

Un cuplu de Sb—Bi are o forţă electromotoare de 100μV. Electrodul de bismut este convenabil pentru măsurarea *p*H-ului mai ales în mediu alcalin. Bismutul s-ar comporta conform reacţiei :

$$Bi + 3HO^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3 + 3e \qquad E_0 = 0{,}11 \text{ V}.$$

Proprietăţi chimice. Bismutul formează combinaţii în care funcţionează trivalent şi în care se manifestă exclusiv proprietăţile sale metalice. În combinaţiile în care funcţionează pentavalent se manifestă caracterul său de nemetal, însă acestea sînt mai puţin numeroase şi puţin stabile. Ele au un rol puţin important în chimia bismutului.

Deşi hidrogenul nu reacţionează direct cu bismutul în orice formă ar fi, hidrura de bismut nu este exclusă.

Reacţionează superficial cu fluorul la roşu închis, cu clorul care nu este perfect uscat, formează diclorură sau triclorură de bismut, cu vaporii

de brom formează tribromură de bismut galbenă și dibromură de bismut cenușie, iar cu iodul la temperatura de topire a bismutului se formează triiodură de bismut.

La aer se păstrează strălucirea superficială a bismutului. Prin încălzire se formează oxidul de bismut (III) mai ales cînd este transformat în vapori.

Cu sulful, selenul și telurul bismutul formează compuși în care funcționează trivalent, iar cu arsenul și antimoniul este miscibil în orice proporție.

Acidul clorhidric în soluție și în prezența aerului îl atacă formînd oxiclorură de bismut sau triclorură de bismut dacă este în exces :

$$2Bi + 3/2\ O_2 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O$$

Nu se combină cu acizii clorhidric, bromhidric și sulfuric diluați. Insolubilitatea bismutului în acizi neoxidanți se explică prin poziția sa în seria tensiunilor. Potențialul normal al bismutului este 0,2 V. Deci bismutul este mai nobil decît hidrogenul.

Acidul cloric, percloric și soluțiile de hipoclorit îl atacă. Este atacat la cald de sulfatul acid de potasiu și de peroxodisulfatul de potasiu. Acidul azotic atacă ușor bismutul formînd azotat, mai ales în prezența acidului azotos. Reacția este complexă (N. R. Dahr — 1925). Dacă densitatea acidului este mai mare decît 1,54, metalul se pasivează. Cu apa regală și clorura de nitrozil formează triclorură de bismut. Cu clorura de nitril are loc reacția :

$$2Bi + 3NO_2Cl = BiCl_3 + Bi(NO_2)_3$$

Azotatul de amoniu topit explodează în contact cu pulberea de bismut. Bismutul pune în libertate arsenul din triclorura de arsen în soluție benzenică. Bismutul reduce dioxidul de carbon la oxid de carbon formînd oxid galben de bismut (III). Reduce clorura de cupru (II) :

$$2Bi + 6CuCl_2 = 2BiCl_3 + 3Cu_2Cl_2$$

În mediu alcalin se obține cupru metalic. În soluție alcoolică, azotatul de argint este redus la argint. Clorura de mercur (II) și (I) și clorura de aur (III) sînt reduse la metale. Bismutul reduce oxidul de plumb între 900—1100°C :

$$3PbO + 2Bi \rightleftarrows 3Pb + Bi_2O_3$$

Se cunosc o serie de aliaje $BiNa_3$, BiNa, BiK_3, Bi_2K_3, Bi_2K, BiCu, $BiCe_3$, Bi_3Ce_4, BiCe, Bi_2Ce etc. Aliajele cu sodiu, potasiu, litiu, calciu, nichel, rodiu, paladiu sînt supraconductori între 1,73—4,25°K.

Aliajele cu bismut sînt utilizate pentru punctul lor de topire scăzut sau din cauza absenței variației de volum la solidificare. Se citează aliajul Darcet (53% Bi, 15% Sn, 32% Pb,) care se topește în apă fiartă, aliajul

A. Lipowitz (50% Bi, 13% Sn, 27% Pb, și 10% Cd) care se topește la 60°C. Acest aliaj are cel mai scăzut punct de topire.

Din a doua categorie se citează aliajul Cerrobend (50% Bi, 26,7% Pb, 10% Ca, 13,3% Sn) care se topește la 71°C și se utilizează la umplerea tuburilor de boltă. Metalul Ch. Wood este un amestec de 7—8 părți Bi, 4 părți Pb, 2 părți Sn și 1—2 părți Cd. El se topește la 70°C. Aliajul V. Rose constă din 2 părți Bi și cîte una de Sn și Pb. Se topește la 94°C. Se observă din fig. 235 că aliajul Pb—Bi—Sn prezintă un punct de topire la 90°C. Un adaos de cadmiu scade punctul de topire la 70°C (Bi 50%, Pb 25%, Sn 12,5%, Cd 12,5%). Fiindcă se topește ușor servește ca transportor de căldură și dizolvant al uraniului în aplicații nucleare.

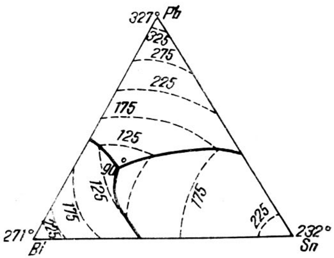


Fig. 235

Proprietăți fiziologice. Azotatul bazic sau carbonatul au proprietăți antiseptice și sînt administrate singure sau cu pudre inerte în afecțiuni gastrice. În tubul digestiv ele sînt inofensive, din cauza insolubilității lor. Deci ele nu se resorb.

Unii compuși distrug viermi intestinali, sînt opacifianți în radiologie, alții sînt antidiuretici sau intervin în tratarea arsurilor și rănilor. Derivații organici mai ales, servesc la tratarea sifilisului (camfocarbonatul de bismut).

Bismutul se localizează în ficat și rinichi. Intoxicația cu bismut se manifestă prin accidente bucale, răni pe gingii, pete pe dinți, stomatite, accidente cutanee colorate, nefrite, albuminurie, astenie. Introduse prin injecții în mediu intern, combinațiile bismutului sînt extrem de toxice. Bismutul coloidal se indică în combaterea tumorilor canceroase, subnitratul în combaterea hipertensiunii, salicilatul bazic contra streptococilor. Citratul de bismut și amoniu a fost propus împreună cu sulful coloidal pentru colorarea părului prin formare de sulfură neagră. Sarea bazică a acidului galic (dermatol) se utilizează ca dezinfectant extern.

Recunoaștere și determinare. Hidrogenul sulfurat, tioacetamida, tiosulfatul de sodiu în mediu clorhidric, tioacetatul de amoniu, sulfocianura de amoniu formează un precipitat negru de sulfură de bismut (III). În prezența alcaliilor se formează hidroxidul de bismut (III) $Bi(OH)_3$, care se dizolvă la cald și în exces de reactiv formînd ionul BiO_2^-. Cu hidroxidul de amoniu se formează un precipitat alb de hidroxid de bismut (II) care nu se dizolvă în exces de reactiv. Clorul, bromul, hipocloriții și apa oxigenată oxidează hidroxidul alb la acid bismutic brun-galben. Azotatul de bismut tratat cu un exces de tiosulfat formează anioni $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$,

nehidrolizabili, care pot fi folosiți într-o metodă acidimetrică (L. Malaprade — 1940). Cu iodura de potasiu se precipită triiodura de bismut neagră, solubilă în exces de reactiv.

Potențialul de oxidoreducere arată că sărurile de bismut se reduc ușor. Se utilizează ca reducători stanitul de sodiu proaspăt preparat, zincul, cadmiul, staniul, cuprul. În mediu alcalin se poate precipita bismutul cu glucoză, aldehidă formică, acid formic.

Bismutul se poate cîntări ca Bi_2O_3, $BiPO_4$, Bi_2S_3, BiOCl, BiOI etc. Cu acidul arsanilic se poate precipita specific bismutul. Cantități mici de bismut se pot determina sub forma $Bi[Cr(SCN)_6]$ (C. Mahr — 1932—1935). În prezența sărurilor de cesiu se formează $2Cs_2(BiI_5)\cdot 5H_2O$. Se pot recunoaște în această direcție pînă la 0,1 γBi.

Există un număr mare de reactivi organici atît pentru recunoașterea cît și pentru dozarea bismutului. Formează precipitate cu tionalida, tioacetamida, dimetilditiocarbamații, tiocianatul de amoniu în prezența antipirinei sau chinoleinei, cupferona, dimetilglioxima, oxina, pirogalolul etc. Formează colorații cu tioureea, ditizona etc. Bromobismutatul de cocaină este un precipitat galben viu. Iodobismutații formează compuși greu solubili cu alcaloizii (brucina, chinina etc.) sau diverse baze (piridina, benzidina, chinoleina, antipirina, urotropina și alți derivați). Bismutul se poate doza prin multe metode fizico-chimice.

Întrebuințări. Dat fiind faptul că bismutul își mărește volumul cu 3% la solidificare, se pot face aliaje a căror variație de volum să fie adaptată după cerințe. Aliajul Bi—Pb cu 58% bismut care se topește la 125°C fără variație de volum, servește la mulaje. Aliajul Ch. Wood servește la umplerea tuburilor metalice ce urmează să fie îndoite.

Aliajele cu punct de topire scăzut sînt utilizate ca rezistențe electrice sau în lupta contra incendiilor. Un aliaj de Bi, Sn, In este rezistent la coroziune și se utilizează în industria sticlei.

Bismutul absoarbe neutronii lenți, fiind folosit în instalațiile de energie nucleară. Servește la măsurarea cîmpurilor magnetice datorită variației rezistenței electrice în cîmpuri magnetice și la construirea unor pile termoelectrice.

Oxidul de bismut (III) servește în industria sticlei pentru prepararea unor sticle optice cu indice de refracție mare sau pentru glazuri colorate. Azotatul bazic servește în pictura pe porțelan și în cosmetică. Bismutul subgallicum numit dermatol $[Bi(OH)_2\cdot OCOC_6H_4 - (OH)_3]$ se utilizează în medicină. Alte combinații au fost folosite la tratarea sifilisului.

COMBINAȚIILE BISMUTULUI

Bismutul formează combinații stabile în treapta de valență trei și combinații puțin stabile în treapta de valență cinci. Au fost semnalate și combinații mono și divalente. Combinațiile bismutului relevă caracterul

său mai pronunțat metalic decît celelalte elemente omologe. Cu toate acestea, față de alte metale, bismutul reflectă un caracter de nemetal prin existența combinațiilor în care funcționează pentavalent, prin hidroliza parțială a sărurilor sale, pin formarea unor săruri bazice etc.

Combinațiile bismutului monovalent. Au fost semnalate prin spectre de bandă : hidrura, fluorura, clorura, bromura și iodura bismutului monovalent. De exemplu, clorura de bismut a fost pusă în evidență în vaporii triclorurii de bismut încălziți la 1000°C și printr-un studiu de raze X al sistemului termic $BiCl_3$ — Bi (T. I. Sokolova — 1954, J. D. Corbett — 1958). Pentru monoclorura de bismut s-a sugerat structura Cl — Bi = Bi — Cl (M. A. Bredig — 1959).

A. Hershaft și J. D. Cornett (1963) au arătat că monoclorura de bismut are compoziția $Bi_{24}Cl_{28}$ și constituția ei constă din patru ioni $BiCl_5^{2-}$, un ion $Bi_2Cl_8^{2-}$ și doi ioni Bi_9^{5+}. Ultimul ion are forma unei prisme triunghiulare centrată, pe fețe (J. D. Corbett, R. E. Rundle — 1964).

Combinațiile bismutului divalent. Se pare că aceste combinații nu există în condiții normale.

Diclorura de bismut $BiCl_2$. S-ar obține clorura de bismut (II) încălzind bismutul la 230—250°C cu clorură de mercur (I), reducînd triclorura de bismut cu Bi, P, Zn, Sn, Hg și Ag, prin acțiunea clorului asupra bismutului topit sau reducînd triclorura de bismut cu hidrogen. Clorura are culoare neagră cristalină. O analiză termică nu o pune în evidență cert.

Dibromura de bismut $BiBr_2$. Ar lua naștere bromură de bismut (II) prin acțiunea bromului asupra bismutului. Aceasta este contrazisă de un studiu cu raze X care indică un amestec de bismut și tribromură de bismut (A. Baroni — 1937).

Oxidul de bismut BiO. Prin studii spectrale, N. K. Bridge și H. G. Howell (1954) au pus în evidență oxidul de bismut. Tentativa de preparare pornește de la bismut și oxidul de bismut (III) sau prin descompunerea oxalaților $(BiO)_2C_2O_4$ și $Bi_2O(C_2O_4)_2$ sau prin reducerea hidroxidului de bismut (III) $Bi(OH)_3$ cu stanit de sodiu. Compușii obținuți constau însă din amestecuri de bismut și oxid de bismut (III). Este un compus negru cristalin, cu densități cuprinse între 7,15 și 7,9. Formează hidrații : $BiO \cdot 1/2\ H_2O$, $BiO \cdot H_2O$.

Sulfura de bismut BiS. Prin acțiunea bismutului asupra sulfului la fierbere s-ar obține BiS. S-a scris și reacția :

$$BiO + H_2S = BiS + H_2O$$

Analiza termică și cristalografică arată că este vorba de amestecuri. Densitatea variază între 7,29 și 7,8. Prin analiză termică s-a pus în evidență selenura de bismut BiSe, căreia i s-ar datora puterea redresoare a celulelor de selen și bismut. S-a pus în evidență și o telurură de bismut BiTe.

Combinațiile bismutului trivalent. *Hidruri de bismut.* F. Paneth și E. Winterstein (1918) au preparat în atmosferă de hidrogen un aliaj Bi-Mg în proporție egală, care atacat cu acid sulfuric sau clorhidric dă urme ale unui compus volatil care descompus în aparatul J. Marsh formează o oglindă și este absorbit de azotatul de argint. P. Paneth a lucrat cu un izotop radioactiv al bismutului, astfel încît îi era ușor să recunoască o oglindă chiar invizibilă cu ochiul:

$$Bi_2Mg_3 + 6HCl = 2BiH_3 + 3MgCl_2$$

S-a mai descris dihidrura de dibismut Bi_2H_2, un solid gri, obținut prin acțiunea zincului și acidului clorhidric concentrat asupra unei soluții de triclorură de bismut.

Hidrogenul bismutat arde în aer formînd oxid de bismut (III). Existența hidrurii BiH_3 este confirmată de Schaeffer, Lister și Emilius (1954). Hidrogenul bismutat este incomparabil mai instabil decît hidrogenul antimoniat și arsenat. Oglinda de bismut este insolubilă în hipoclorit, spre deosebire de oglinda de arsen și insolubilă în soluția de sulfură galbenă de amoniu spre deosebire de oglinda de antimoniu. Arzînd trihidrura de bismut într-o flacără de hidrogen în care s-a introdus, pe un inel de platină, puțin oxid de calciu, acesta strălucește puternic. Punctul de fierbere al hidrogenului bismutat este circa 22°C.

Halogenuri de bismut. Se cunosc trihalogenuri BiX_3 ($X = F$, Cl, Br, I), oxihalogenuri $BiOX$($X = F$, Cl, Br, I), halogenuri acide și mixte și halogenuri complexe de bismut. A. K. Babko și L. J. Golub (1939) au studiat echilibrul:

$$BiX_m^{(3-m)+} \rightleftarrows Bi^{3+} + mX^- \qquad \lg \frac{[BiX_m^{(3-m)+}]}{[Bi^{3+}]} = -\lg K + m \lg [X]$$

Măsurînd potențialele sistemului cu un electrod Ag-AgX (fără iod) și celălalt de bismut, s-au determinat concentrațiile [X] și $[Bi^{3+}]$. Cu formula de mai sus s-a găsit $m = 4$, 5, 6 pentru clor și brom și $m = 6$ pentru iod. S-au semnalat ionii $BiBr^{2+}$ și $BiBr_4^-$. Unele proprietăți ale halogenurilor bismutului trivalent sînt date în tabelul 110.

Tabelul 110. **Proprietățile halogenurilor bismutului**

Combinația	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Căldura de formare ΔH kcal/mol	Distanța Bi–X Å	Unghiul X–Bi–X
BiF_3	725	—	—	—	—
$BiCl_3$	232	447	−90,6 (s)	2,48	100±6°
$BiBr_3$	218	460	—	2,63	100+4°
BiI_3	—	subl. 439	−24,0 (s)	—	—

Trifluorura de bismut BiF_3. Fluorul atacă bismutul numai superficial. Atacînd oxidul de bismut (III) cu acid fluorhidric și evaporînd soluția pe baia de apă se obține $BiF_3 \cdot 3HF$, care la cald se transformă în trifluorură anhidră. Se mai obține prin dublă descompunere din azotat neutru de bismut în mediu slab acid și fluorură alcalină.

Este o pulbere cenușie sau incoloră cristalină. Trifluorura de bismut este izostructurală cu YF_3 (B. A u r i v i l l i u s — 1955). Are densitatea 8,2—8,3. Posedă o structură cubică. Este foarte puțin solubilă în apă (0,016 g/l) și stabilă. Servește la dozarea fluorului.

Trifluorura acidă $BiF_3 \cdot 3HF$ în apă formează oxifluorurile $BiOF \cdot 2HF$ și BiOF. Fluorura acidă dă derivați cu bazele. Se obțin săruri de amoniu NH_4BiF_4 (J. B. V. H e l m o l t), de piridină, chinoleină.

Triclorura de bismut $BiCl_3$. Triclorura de bismut a fost descoperită de R. B o y l e (1664). Se poate obține prin sublimare din bismut și clorură de mercur (I). Se mai poate obține prin acțiunea clorului asupra bismutului, oxidului sau sulfurii de bismut (III). Prin dizolvarea oxidului de bismut (III) în acid clorhidric sau a bismutului metalic în apă regală se obține triclorură de bismut. Se purifică prin sublimare în curent de acid clorhidric sau anhidridă carbonică.

Triclorura de bismut formează cristale fine albe. O cantitate mică de diclorură de bismut o colorează în brun sau cenușiu. Posedă o structură piramidală. Clorura se prezintă în două forme. Se solidifică la 229°C și fierbe la 435°C. Prin încălzire devine brună. În iod topit, dizolvant neprotolitic, are lor reacția :

$$BiCl_3 + 3KI = BiI_3 + 3KCl$$

Se dizolvă în alcool metilic, etilic, acetonă, eter etc. Este luminiscentă la temperatură joasă. Triclorura de bismut este delicvescentă. Încălzită la punctul de fierbere formează oxiclorură de bismut BiOCl.

Hidrogenul reduce tioclorura de bismut înnegrind-o. Cu sulful și hidrogenul sulfurat formează tioclorură de bismut BiSCl apoi sulfură de bismut (III) Bi_2S_3 la roșu. Acizii sulfuric și azotic o transformă în sărurile corespunzătoare. Triclorura de bismut este redusă de o serie de elemente (P, K, Ag, Zn, Hg, Sn, Mg, Ni, Pt) :

$$BiCl_3 + 3Ag \rightleftarrows 3AgCl + Bi$$

Este de asemenea redusă de acidul hipofosforos, clorura de crom (II), clorura de staniu (II), în anumite condiții (temperatură joasă, concentrație de Bi^{3+} mare și de Cl^- mică. Cu cianura de sodiu la 500°C are loc reacția :

$$2BiCl_3 + 6NaCN = 2Bi + 6NaCl + 6C + 3N_2$$

Triclorura de bismut formează cu apa un hidrat $BiCl_3 \cdot 2H_2O$ apoi clorura de bismutil BiOCl. Reacția este mai complexă decît o indică schema :

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl$$

Formează compuși de adiție cu acidul clorhidric, anhidrida sulfurică $BiCl_2 \cdot SO_3Cl$, $BiCl(SO_3Cl)_2$, cu amoniacul $BiCl_3 \cdot yNH_3$ ($y = 0,5 ; 1 ; 2$). R. Schwartz și H. Stiebich (1935) au semnalat compusul de inserție $BiCl_3 \cdot 12,5\ NH_3$. Cu compușii oxigenați ai azotului formează compuși de adiție : $BiCl_3 \cdot NO$, $BiCl_3 \cdot NOCl$, $BiCl_3 \cdot NO_2$. Bismutul trivalent în soluții apoase care conțin clor formează ioni complecși de tipul $BiCl_n^{3-n}$ ($n = 1$, 2, 3, 4 și 5) (L. Newman și D. N. Hume — 1957). Se cunosc de exemplu sărurile $K[BiCl_4] \cdot H_2O$, $K_2\ [BiCl_5] \cdot 2H_2O$, $K_3[BiCl_6]$ etc.

Deși se cunosc săruri de tipul $[(CH_3)_4]_3\ [Bi_2Cl_9]$, în soluție clorhidrică s-au putut pune în evidență numai specii de tipul $BiCl_4^-$ și $BiCl_6^{3-}$ (G. P. Haight, Jr. 1964—1965) :

$$BiCl_4^- + 2Cl^- \rightleftarrows BiCl_6^{3-}$$

Cu clorurile metalice se formează compuși de adiție, dintre care unii pot fi considerați ca derivînd de la ionii complecși $[BiCl_4^-]$, $[BiCl_5]^{2-}$, $[BiCl_6]^{3-}$. Se cunosc de exemplu : $BiCl_3 \cdot 2NH_4Cl$, $BiCl_3 \cdot 3NH_4Cl$, $2BiCl_3 \cdot NH_4Cl$, $2BiCl_3 \cdot 5NH_4Cl$, $BiCl_3 \cdot 2KCl$, $BiCl_3 \cdot 3RbCl$, $BiCl_3 \cdot CaCl_2 \cdot 7H_2O$, $BiCl_3 \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$ etc. Cu baze organice ca hidrazina, anilina, toluidina, piridina, urotropina formează clorhidrați cristalini etc.

Triclorura de bismut formează cu acidul clorhidric un produs de adiție $BiCl_3 \cdot HCl$ sau sare acidă care se poate scrie sub forma unui acid $HBiCl_4$. De la acest acid s-au obținut compuși de adiție cu apa $BiCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ și eterul $BiCl_3 \cdot HCl \cdot (C_2H_5)_2O$.

Triclorura de bismut are acțiune clorurantă asupra hidrocarburilor. Se utilizează la prepararea unor compuși organici de bismut și în provocarea unor reacții de condensare.

Oxiclorura de bismut BiOCl. Oxiclorura de bismut se obține prin hidroliza triclorurii de bismut sau sublimînd clorura neutră în aer. Prin dizolvarea oxidului de bismut (III) în HCl (d 1,05), se obține sub formă de cristale pătratice (A. De Schulten — 1900).

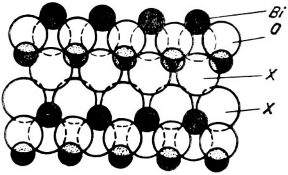


Fig. 236

Este o pulbere cristalină, albă, care la încălzire devine galbenă pînă la brună și la răcire devine din nou incoloră. Se colorează și sub acțiunea luminii. În stare cristalină are densitatea 7,717 la 15°C.

Structura oxihalogenurilor de bismut BiOCl, BiOBr și BiOI constă din straturi metal-oxigen-metal, între care se găsesc două straturi de halogen (fig. 236). Aceasta este și structura oxihalogenurilor lantanului (L. G. Sillén —1942).

Oxiclorura de bismut este insolubilă în apă și în amoniac lichid. Acizii sulfuric și sulfhidric o transformă în săruri, iar acidul azotic o dizolvă fără

transformare. Oxiclorura de bismut este redusă la metal de către cianura de potasiu.

Se cunosc doi hidraţi ai oxiclorurii cu una şi trei molecule de apă. Încălzită peste 700°C se transformă în oxihalogenuri complexe (L. G. Sillén şi M. Edstrand — 1942). Se cunoaşte şi oxiclorura $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$.

Tribromura de bismut $BiBr_3$. Tribromura de bismut se obţine din elemente sau plecînd de la oxid de bismut (III) sau sulfură de bismut (III) şi brom. Încălzind la 100°C un amestec de bromură de potasiu şi oxid de bismut (III) în acid acetic şi distilînd produsul de mai multe ori se obţine tribromura de bismut.

Este un solid cristalin, galben oranj. Are o structură piramidală. Se topeşte la 220°C şi fierbe la 453°C. Are densitatea 5,604 la 20°C. Este solubilă în eter şi insolubilă în alcool.

Hidrogenul reduce tribromura de bismut la bismut. Umiditatea şi apa o transformă în oxibromură de bismut. Cu acidul bromhidric formează $BiBr_3 \cdot 2HBr \cdot 4H_2O$. Hidrogenul sulfurat o transformă în tiobromură de bismut BiSBr sau la cald în sulfură de bismut (III). Cu amoniacul formează compuşi de adiţie şi compuşi de inserţie. Bromura de bismut adiţionează bromuri şi cloruri metalice, săruri ale unor amine.

Oxibromura de bismut. Prin hidroliza tribromurii de bismut se obţine oxibromura de bismut :

$$BiBr_3 + H_2O \rightleftarrows BiOBr + 2HBr$$

În stare cristalină se obţine dizolvînd oxidul de bismut (III) în acid bromhidric de densitate 1,38 care se diluează cu apă fiartă. Cristalizează în sistemul pătratic sub formă de prisme incolore. Are densitatea 8,802 la 15°C. Este insolubilă în apă şi solubilă în acid clorhidric, bromhidric şi azotic. Încălzită peste 700°C se transformă în oxibromuri complexe (L. G. Sillén şi M. Edstrand — 1942). Există şi oxibromura $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$.

Triiodura de bismut. Triiodura de bismut se prepară din elemente în atmosferă de hidrogen sau dioxid de carbon. Prin sublimarea iodurii se depun cristale mari. Se obţine şi prin acţiunea iodului asupra sulfurii de bismut (III) sau asupra oxidului de bismut (III). Iodura de etil reacţionează cu triclorura de bismut. Triiodura de bismut se mai obţine prin tratarea oxidului sau oxiclorurii cu acid iodhidric sau tratînd oxidul cu iodură de potasiu în acid acetic.

Triiodura de bismut cristalizează în sistemul romboedric fiind izomorfă cu iodurile de antimoniu şi arsen. Are o culoare de la verde închis la negru cenuşiu cu reflexe metalice. Este greu solubilă în apă. Se topeşte în jur de 410°C şi fierbe la circa 500°C. Sublimă la topire. Are densitatea 5,778 la 17°C. Se dizolvă în acid clorhidric fără descompunere, benzen, toluen, xilen, alcool. Vaporii de triiodură de bismut iradiaţi c

lumină de lungime de undă sub 2200 Å suferă o fotodisociere parțială și sub 2100 Å fotodisocierea este totală :

$$h\nu + BiI_3 = BiI^* + I + I$$

$$h\nu + BiI^* = Bi + I$$

Triiodura de bismut are tendință de oxidare la aer. Este redusă de sodiu în amoniac lichid la metal. Cu șase echivalenți de sodiu se formează Na_3Bi. Cu potasiul se obțin K_3Bi_3 și K_3Bi_5. Apa o transformă în oxiiodură. Cu acidul iodhidric concentrat se obține compusul $BiI_3 \cdot HI \cdot 4H_2O$. Cu amoniacul se obțin compușii de adiție $BiI_3 \cdot xNH_3$ ($x = 22$; 12,5; 12; 4; 3; 2) (fig. 237). Este atacată de hidroxizii alcalini. Cu sulfurile alcaline se formează sulfura de bismut (III).

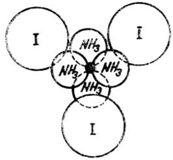


Fig. 237

Se cunosc o serie de ioduri duble cu iodurile metalice. Acestea sînt colorate în roșu sau brun. Triiodura de bismut se dizolvă în exces de iodură de potasiu. Prin metode preparative sau prin metoda resturilor (L. Delwaulle — 1935) s-au pus în evidență de exemplu $BiI_3 \cdot NH_4I \cdot 2H_2O$, $BiI_3 \cdot KI \cdot H_2O$, $BiI_3 \cdot 2KI \cdot H_2O$, $BiI_3 \cdot 3RbI$, $BiI_3 \cdot 4KI$, $2BiI_3 \cdot ZnI_2 \cdot 12H_2O$, $BiI_3 \cdot CaI_2 \cdot 9H_2O$ etc.

Triiodura de bismut formează compuși de adiție cu multe substanțe organice (piramidonul, hexametilentetramina etc.). Reactivul G. Dragendorff (soluție de iodură de bismut în iodură de potasiu) este un reactiv pentru alcaloizi. Reactivul G. Dragendorff conține ionul complex BiI_6^{3-} roșu închis de la care se cunosc săruri bine cristalizate.

Se cunoaște și o iodură acidă de bismut $BiI_3 \cdot HI \cdot 4H_2O$ care este de fapt acidul iodobismutic $H(BiI_4) \cdot 4H_2O$.

Cu *o*-oxichinolina formează un precipitat greu solubil $C_9H_6(OH)NH\ BiI_4$ care servește la determinarea cantitativă a bismutului (R. Berg —1927).

Oxiiodura de bismut. Se obține oxiiodură de bismut, prin hidroliza iodurii preparate din oxid de bismut (III) și acid iodhidric (A. de Schulten — 1900). F. François și L. Delwaulle (1933) au preparat-o încălzind în vid la 290°C amestecul de triiodură de bismut și oxid de bismut (III) sau executînd reacția în mediu apos :

$$BiI_3 + Bi_2O_3 \rightleftharpoons 3BiOI$$
$$BiI_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOI + 2HI$$
$$Bi_2O_3 + 2HI \rightleftharpoons 2BiOI + H_2O$$

Oxiiodura este roșie cărămizie. Constă din cristale pătratice transparente cu o macrostructură în straturi. Sublimă în aer fără descompunere. Sodiul și potasiul reduc oxiiodura de bismut în amoniac lichid :

$$BiOI + 3M + NH_3 = Bi + MI + MOH + MNH_2$$

$$BiOI + MNH_2 = BiONH_2 + MI$$

Y a t s i m i r s k i i (1950—1953) a studiat echilibrul:

$$BiOX + 2H^+ \rightleftarrows BiX^{2+} + H_2O$$

pentru clor şi brom. Studiindu-se influenţa sărurilor KX asupra echilibrului s-a găsit că are loc formarea unor complecşi.

Acizii minerali diluaţi transformă oxiiodura în triiodură de bismut. Cu hidroxizii concentraţi se formează alte oxiioduri. Are o putere de acoperire interesantă în dermatografie. Folosită ca pigment se realizează culori cu aspect strălucitor ca al perlelor.

Se cunosc de asemenea halogenuri mixte ca de exemplu $BiICl_2$ şi oxihalogenuri dimetalice ca de exemplu: $LiBi_3O_4Cl_2$, $Cd_2Bi_2O_4Br_2$ etc. (L. G. S i l l é n — 1932—1942).

Percloraţi. Percloratul de bismut neutru $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ se obţine dizolvînd oxidul de bismut (III) în acid percloric 70%. Încălzind uşor şi evaporînd în vid se obţin tăbliţe hexagonale.

Sub influenţa umidităţii se formează o sare bazică $(BiO)ClO_4 \cdot 4H_2O$. Sarea bazică anhidră se obţine dizolvînd bismut în acid percloric 40% sau deshidratînd hidraţii. Prin studii fizico-chimice s-a dovedit că există un număr mare de percloraţi bazici: $Bi(OH)_3O_2(ClO_4)_2$, $Bi(OH)BiO_2ClO_4$, $Bi_2(OH)_3OClO_4$, $Bi(ClO_4)_3$, $Bi(OH)(ClO_4)_2$, $(BiOH)_2O(ClO_4)_2$, $(BiOH)_4O_3(ClO_4)_2$ (M. P r y t z şi P. N a g e l — 1936). Ionii $Bi(OH)^{2+}$ şi BiO^+ nu există în stare monomoleculară ci există alte formaţii ca: Bi_2O^{4+}, $Bi_3O_2^{2+}$, $Bi_4O_4^{4+}$, $Bi_8O_{10}^{4+}$, etc. (F. G r a n é r şi L. G. S i l l é n—1947, 1957, P. S o u c h a y şi D. P è s c h a n s k i — 1948).

Se cunoaşte de asemenea un iodat $Bi(IO_3)_3$ şi un periodat de bismut $Bi_5(IO_6)_3 \cdot 4H_2O$ (J. W. N e c k e r s şi R. A. H e r n a n d e z — 1954).

Trioxidul de dibismut. Oxidul de bismut (III) se cunoaşte în natură ca ocru de bismut sau bismită. Se obţine oxidînd metalul topit care se agită continuu. Deshidratînd oxidul de bismut (III) hidratat sau descompunînd termic azotatul, azotatul bazic sau carbonatul de bismut (III) se obţine oxidul de bismut (III) Bi_2O_3. Bismutita naturală este monoclinică, iar sillenita naturală este cubică centrată însă se pare că totdeauna conţine urme de siliciu sau de aluminiu care probabil sînt indispensabile spre a stabiliza reţeaua sub această formă. S-a mai semnalat o formă pătratică şi una cubică simplă necunoscută în natură.

Oxidul de bismut (III) are o culoare galbenă pal la rece iar la cald devine brună. Densitatea este cuprinsă între 8,2 şi 8,828. Forma monoclinică se topeşte la 820°C şi cea pătratică la 860°C. S-au indicat punctele de fierbere 1750°C şi respectiv 1890°C. Conductibilitatea electrică ar fi datorită unui exces de oxigen în reţea sau unei lipse de ioni de bismut trivalent (W. R. M a n s f i e l d — 1949). Are constanta dielectrică 18,2. Este diamagnetic. Este insolubil în apă, acetonă, amoniac lichid. Se dizolvă în acizi formînd săruri. Este insolubil în baze. Ridicînd temperatura se volatilizează.

Hidrogenul reduce oxidul de bismut (III) la 300°C la oxid de bismut (II) şi peste această temperatură la metal. Clorul, bromul şi iodul îl transformă în halogenuri şi oxihalogenuri. Carbonul, siliciul, borul, metalele alcaline, aluminiul îl reduc la metal.

Cu hidracizii, oxidul de bismut (III) formează halogenuri şi adesea ioni complecşi. Cu clorura de sulf se formează triclorură de bismut. Oxidul de carbon îl reduce, iar dioxidul îl carbonatează. Formează compuşi de adiţie prin topire; de exemplu: $2PbO \cdot Bi_2O_3$, $2PbO \cdot 3Bi_2O_3$, $PbO \cdot 4Bi_2O_3$.

Prin acţiunea hidroxidului de potasiu asupra azotatului de bismut în mediu azotic se formează un hidrat $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ sau $BiO(OH)$. S-au descris şi alţi hidraţi: $BiO_3 \cdot 2H_2O$ şi $Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$ sau $Bi(OH)_3$. Din soluţii ale sărurilor de bismut, hidroxizii alcalini şi hidroxidul de amoniu precipită hidroxidul de bismut $Bi(OH)_3$ insolubil în exces de reactiv. Prin încălzire la 100°C, hidroxidul de bismut pierde apa, ajungînd la peste 100°C, la compoziţia aproximativă BiOOH. La temperatură mai înaltă se deshidratează complet:

$$2BiO(OH) = Bi_2O_3 + H_2O$$

Spectrele de difracţie a razelor X sînt diferite pentru oxidul de bismut (III) şi pentru hidroxidul de bismut (III) însă nu se poate deduce gradul de hidratare.

Ca şi oxidul de bismut (III), hidroxidul de bismut (III) este solubil în acizi dar nu este solubil în baze. Lipsa caracterului acid prin care această substanţă se deosebeşte de hidroxidul de antimoniu confirmă caracterul mai metalic al bismutului.

Soluţia sărurilor de bismut (III) hidrolizează la un pH > 1 formînd compuşi ce conţin cationul bismutil BiO^+. Cînd diluţia creşte, precipită hidroxidul de bismut (III). S-au descris multe săruri bazice a căror individualitate stabilită pe cale chimică trebuie încă confirmată prin metode fizico-chimice. Oxidul de bismut (III) se utilizează pentru a prepara derivaţii organici folosiţi în medicină. Adăugat la sticla colorată în roşu cu cupru, produce modificări. A fost propus pentru a face necombustibilă hîrtia şi materialele plastice.

Trisulfura de dibismut. Există în stare naturală numită bismutină. Prin topirea elementelor sau prin comprimarea lor se obţine sulfura de bismut (III). Analiza termică a sistemului bismut-sulf nu pune în evidenţă alt compus. Hidrogenul sulfurat şi tioacetamida precipită în soluţie clorhidrică (0,3—1 N) de $BiCl_3$, sulfura de bismut (III). Hidrogenul sulfurat gazos reacţionează cu vaporii de triclorură, tribromură şi oxiclorură de bismut formînd sulfură de bismut (III) cristalizată. Sulfura cristalizată se obţine şi prin topirea oxidului de bismut (III) cu sulfocianură de potasiu sau prin încălzirea triiodurii de bismut cu sulfură de mercur (II) în curent de dioxid de carbon.

Sulfura de bismut (III) în stare coloidală se obţine, cu o coloraţie roşie, trecînd hidrogen sulfurat printr-o soluţie foarte diluată de azotat

de bismut. Guma arabică acţionează ca stabilizator. Un sol format cu un reactiv ce conţine azotat de bismut, manită, glicerină şi gumă arabică serveşte la dozarea colorimetrică a ionilor S^{2-} (E. Treiber, H. Koren — 1952).

În stare amorfă, sulfura de bismut (III) este neagră, în stare cristalină este neagră-cenuşie sau brună. Sulfura amorfă trece în cea cristalină la 200°C. Se poate obţine şi în stare sticloasă. Cristalizează în sistemul ortorombic ca şi sulfura de antimoniu (III). Valorile densităţii (7—7,8) şi ale punctului de topire (620—718°C) sînt neconcordante. Sulimă începînd de la 300°C.

Sulfura de bismut (III) este relativ bună conducătoare de electricitate. Conductibilitatea electrică a sulfurii de bismut (III) depinde de direcţia în cristal. Straturi subţiri cristalizate prin evaporare în vid sînt fotoconductibile. Acestea se utilizează în infraroşul îndepărtat (10 000—80 000 Å). Solubilitatea în apă este foarte mică. Produsul de solubilitate calculat este 10^{-96}. Este solubilă în bismut metalic. Se descompune termic începînd de la 120°C.

Hidrogenul reduce sulfura de bismut (III) la metal între 160 şi 300°C. Aerul o oxidează lent. La prăjire se formează oxid de bismut (III). Carbonul, siliciul, aluminiul la diferite temperaturi o reduc la metal. Cu halogenii la roşu formează halogeno-sulfuri. Diclorura de sulf în benzen, acidul clorhidric concentrat şi triclorura de fosfor transformă sulfura de bismut (III) în triclorură de bismut. Reduce acidul sulfuric la acid sulfuros. Cu acidul azotic se formează azotatul de bismut (III) şi sulf.

Insolubilitatea sulfurii de bismut (III) în sulfurile metalelor alcaline o diferenţiază de sulfurile de arsen şi antimoniu. În soluţii concentrate de sulfuri alcaline se dizolvă puţin, formînd sulfuri duble. Reduce sulfatul şi clorura de fier (III):

$$Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + 3S$$

Reduce lent permanganatul de potasiu. Topită cu iodură de potasiu formează triiodură de bismut. Există un număr de sulfuri duble: $Bi_2S_3 \cdot Na_2S$, $Bi_2S_3 \cdot K_2S$, $Bi_2S_3 \cdot BaS$ etc. considerate ca derivînd de la ionul $(Bi_2S_4)^{2-}$ a cărui existenţă nu a fost confirmată cu raze X. Topind bismut cu carbonat de litiu şi sulf la 850—950°C s-a obţinut $LiBiS_2$.

Halogenosulfuri de bismut. Se cunosc halogenosulfurile: BiSCl, BiSBr şi BiSI. Toate cristalizează în sistemul romboedric cu patru molecule în celula elementară. Topind împreună clorura dublă $BiCl_3 \cdot 2NH_4Cl$ cu sulfură de bismut (III) se obţine clorosulfura. Bromul formează cu sulfura de bismut (III) la rece bromosulfura de bismut. Topind triiodura de bismut cu sulfura de bismut (III) se obţine iodosulfura. Clorosulfura de bismut este roşie-cărămizie, bromosulfura roşie-cenuşie şi iodosulfura cenuşie ca oţelul.

Combinaţiile bismutului cu oxiacizii sulfului. Se cunoaşte un sulfit bazic de bismut $Bi_2(SO_3)_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 5H_2O$, poli-

tionați, sulfatul de bismut (III), sulfați acizi, sulfați bazici, sulfați dubli un pirosulfat acid și tiosulfatul de bismut.

Tratînd o soluție de triclorură sau de azotat de bismut (III) cu o soluție de tiosulfat de sodiu apare o colorație galbenă caracteristică ionului $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$. Sarea de potasiu $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$ este foarte puțin solubilă în alcool. Sarea de sodiu poate fi folosită pentru caracterizarea potasiului în analiză (reactiv A. Carnot).

Sulfatul neutru de bismut. Dizolvînd oxidul, sulfura, azotatul de bismut (III) sau bismutul în acid sulfuric de concentrație medie se obține sulfatul neutru de bismut. Încălzit între 405 și 418°C trece în sulfat de bismutil $(BiO)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Formează compuși de adiție cu acidul clorhidric $Bi_2(SO_4)_3 \cdot x HCl$ ($x = 4, 2, 1$). Cu sulfații metalelor alcaline formează săruri duble; de exemplu K $[Bi(SO_4)_2]$ și $K_3[Bi(SO_4)_3]$.

Triselenura de dibismut. Selenura de bismut (III) există în natură singură sau amestecată cu sulfura (silaonită, guanajuatită). Se obține topind elementele în absența aerului. Se prezintă în lame cristaline cu strălucire metalică. Densitatea teoretică, determinată cu raze X este 7,398. Selenura este un semiconductor. Prezintă proprietăți fotoelectrice. Topind la 850—950°C un amestec de carbonat alcalin, bismut și seleniu se obțin compuși ca $NaBiSe_2$, $KBiSe_2$ de tipul clorurii de sodiu. Se cunoaște un selenit și un selenat de bismut.

Tritelurura de dibismut. Există în stare naturală în Georgia. Adesea este amestecată cu sulful. Se obține topind pulberile amestecului stoechiometric în atmosferă de hidrogen. Cristalele sînt semiconductori de tip *p*. Este un fotoconductor. Are o mare putere termoelectrică (220—220 μV/grd). Se cunoaște și un telurat de bismut $Bi_2(TeO_4)_3$.

Combinațiile bismutului cu azotul și derivații săi. Bismutul formează cu azotul o azotură, azotitul bazic $(BiO)(NO_2) \cdot 0{,}5\, H_2O$, azotiți complecși $M_3\,[Bi(NO_2)_6]$, azotat, azotați dubli, azotați acizi, azotați bazici etc.

Amidura de potasiu în amoniac lichid reacționează cu triiodura de bismut, formînd un precipitat negru de azotură de bismut, explosivă și periculoasă:

$$BiI_3 + 3KNH_2 = BiN + 3KI + 2NH_3$$

Azotatul neutru de bismut. Se cunosc în mod sigur hidrații azotatului de bismut: $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 1{,}5H_2O$. Existența dihidratului este îndoielnică. Pentahidratul se obține tratînd metalul sau oxidul de bismut (III) cu acidul azotic de densitate 1,2—1,3:

$$2Bi + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 4H_2O + 2NO$$

Tratînd soluția azotică de mai sus cu apă, precipită azotatul bazic și tratînd-o cu carbonat de sodiu, precipită carbonatul bazic. Este interesant de remarcat că azotatul de bismut poate să sincristalizeze cu

azotații pămînturilor rare, ceea ce subliniază trivalența metalului în această moleculă.

Azotatul neutru de bismut (III) cristalizează în sistemul triclinic. Are densitatea 2,828 la 20°C. Se topește la 75,5°C și se descompune cu formare de azotat bazic $BiONO_3 \cdot 1{,}5H_2O$. Prin încălzire pierde acid azotic între 50 și 78°C și trece în $Bi(OH)(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ sau $Bi(OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Hidrolizează puternic:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2HNO_3$$

Nu se obține $Bi(OH)_3$ nici la o diluție foarte mare. Pentru aceasta trebuie să se adauge hidroxizi alcalini. Azotatul neutru de bismut este redus de cărbunele roșu cu o ușoară detonație. Un amestec de oxid de zinc, glicerină și azotat se înnegrește la lumină. Are loc o reducere la bismut metalic.

Se cunosc azotații dubli: $Bi(NO_3)_3 \cdot 2CsNO_3$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ etc. și seria izomorfă: $2Bi(NO_3)_3 \cdot 3M(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (M = Mg, Zn, Co, Ni). Azotații dubli de bismut și pămînturi rare cristalizează cu șase molecule de apă și au fost folosiți de G. U r b a i n (1903) la separarea pămînturilor rare. Se cunosc și azotați complecși de tipul $M_3'' [Bi(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$.

Dintre azotații bazici mai bine cunoscuți se pot cita:

$Bi(OH)(NO_3)_2$, $Bi(OH)(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$, $Bi(OH)(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $(BiO)NO_3$,

$(BiO)\ NO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$, $(BiO)NO_3 \cdot H_2O$, $(BiO)\ NO_3 \cdot 2H_2O$ etc.

Azotatul bazic de bismut $(BiO)NO_3$ se obține prin dizolvarea în apă acidulată cu acid azotic a $Bi(NO_3) \cdot 5H_2O$ și diluarea soluției. Precipită o pulbere lucioasă de azotat bazic.

Azotatul bazic de bismut se folosește în medicină sub numele de *bismutum subnitricum* (*Magisterum bismuti*). Se utilizează în dizenterie și holeră. Ca alb de perlă sau alb de Spania servește ca fard, netoxic. Se utilizează și la dezinfectarea tubului digestiv. Azotatul bazic de bismut se întrebuințează în amestecul destinat contra incendiilor.

C o m b i n a ț i i l e b i s m u t u l u i c u f o s f o r u l ș i d e r i v a ț i i s ă i. Se cunoaște fosfura PBi, hipofosfitul $Bi(PO_2H_2)_3$, fosfitul $Bi_2(PO_3H)_3 \cdot H_2O$, fosfatul neutru $BiPO_4$, fosfatul bazic $2(BiO)_3PO_4 \cdot Bi_2O_3$, pirofosfatul $Bi_4(P_2O_7)_3$, metafosfatul $Bi(PO_3)_3$ și tiofosfatul de bismut $BiPS_4$. Se cunoaște și un număr mai redus de compuși cu arsenul și antimoniul.

Fosfatul neutru de bismut. Fosfatul neutru de bismut se obține prin dublă descompunere din fosfat acid de sodiu și o soluție azotică de bismut sau topind acidul metafosforic cu bismut. Cristalizează în prisme monoclinice sau stele octaedrice. Este insolubil în apă și acid azotic diluat. Produsul său de solubilitate este: $[Bi^{3+}]\ [PO_4^{3-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-23}$. Este stabil pînă la 950°C. Poate fi utilizat la determinarea gravimetrică a fosfaților (C. D u v a l și S. P a n c h o u t — 1951).

A l t e c o m b i n a ț i i a l e b i s m u t u l u i t r i v a l e n t. Carbonatul bazic de bismut. Tratînd o soluție de azotat neutru de bismut cu o soluție de carbonați alcalini, precipită carbonatul bazic de bis-

mut $(BiO)_2CO_3 \cdot 0,5\ H_2O$. Este o pulbere albă, insolubilă în apă şi uşor solubilă în acid azotic şi clorhidric. Se descompune termic peste 308°C.

Tritiocianatul de bismut $Bi(SCN)_3$. Amestecul de perclorat de bismutil şi tiocianat de sodiu studiat prin metoda variaţiilor continue ale lui Job şi prin analiză logaritmică, relevă următoarele specii de ioni: $[Bi(CNS)]^{2+}$, $[Bi(CNS)_2]^+$, $[Bi(CNS)_4]^-$ şi $[Bi(CNS)_6]^{3-}$ (F. Gallais şi M. Brandela — 1949). Ionul $[Bi(SCN)_6]^{3-}$ este puternic colorat în portocaliu. Nu este surprinzător că bismutul trivalent, foarte puţin electropozitiv, formează săruri complexe care sînt mai stabile decît acelea ale stibiului trivalent. Tritiocianatul de bismut se prepară după metoda lui F. Gallais şi J. Familiadès din carbonat acid de sodiu şi acid tiocianic. Se elimină excesul de carbonat şi se concentrează soluţia oranj pe anhidridă fosforică. Încălzit peste 100°C devine roşu-închis şi negru la 150°C. Se descompune înainte de topire.

F. Gallais şi J. Familiadès (1952) au încercat să prepare acizii: $H_2[Bi(CNS)_5]$ şi $H_3[Bi(CNS)_6]$ fără a-i putea purifica. S-au preparat săruri simple sau complexe derivate de la ultimul (G. Spacu şi G. Grecu — 1932). Prin dublă descompunere între triclorura de bismut şi tritiocianatul corespunzător în acetonă s-au preparat $(NH_4)_3[Bi(CNS)_6]$ şi $K_3[Bi(CNS)_6]$ (F. Gallais şi J. Familiadès — 1952).

Cromatul neutru de bismut $Bi_2(CrO_4)_3 \cdot 3,5\ H_2O$ se prepară dintr-o soluţie de azotat de bismut la care se adaugă acid cromic. După evaporare pe acid sulfuric se obţin cristale galbene aurii higroscopice. Se descompune la 200°C după ce a pierdut apa.

Cromatul de bismutil $(BiO)_2CrO_4$ se obţine spălînd dicromatul de bismutil cu apă fiartă acidulată cu acid azotic.

Dicromatul de bismutil $(BiO)_2(Cr_2O_7)$ se obţine din dicromat de potasiu şi o soluţie azotică de azotat de bismut. Se adaugă amestecurilor puţină apă şi apoi se decantează şi se spală repede cu apă rece. Se obţine o pulbere amorfă galbenă.

Tricromatul de bismutil $(BiO)_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$ se obţine la 50°C adăugînd o soluţie apoasă de acid cromic în exces la o soluţie slab acidă de azotat de bismut. Dacă nu se spală repede trece în cromat acid de bismutil $HBiOCrO_4$. Este fluorescentă şi pierde apa în etuvă. S-a obţinut şi un tetracromat de bismutil $(BiO)_2Cr_4O_{13}$. S-au obţinut şi alţi cromaţi bazici. Se cunoaşte cromatul dublu de bismut şi potasiu, dicromatul, tricromatul şi tetracromatul de bismutil şi potasiu.

Se mai cunoaşte vanadatul de bismut $BiVO_4$, niobatul de bismut $BiNbO_4$, tantalatul de bismut $Bi(TaO_4)$, molibdaţi, wolframaţi de bismut, permanganaţi de bismut etc.

Combinaţiile bismutului tetravalent. *Dioxidul de bismut* BiO_2. Dioxidul de bismut rezultă prin acţiunea acidului azotic asupra bismutaţilor sau asupra oxidului de bismut (V) Bi_2O_5. Se mai obţine prin electroliza soluţiilor neutre sau alcaline de bismut la anod. P. Muir, G. Hof-

fmeister și C. E. Robbs (1880) tratează cu un curent de clor o suspensie de oxid de bismut (III) în KOH (*d* 1,35) fierbinte, pînă la colorație brun închis. Se elimină hidroxizii alcalini cu apă și se tratează cu HNO_3 5% pentru a elimina oxidul de bismut (III) netransformat. Se spală cu apă, se usucă la 100°C pe acid sulfuric obținîndu-se $BiO_2 \cdot H_2O$ care la 180—200°C pierde apa. Pentaoxidul de dibismut încălzit la 250°C ar forma dioxid de bismut BiO_2:

$$Bi_2O_5 = Bi_2O_4 + 1/2\ O_2$$

Este o pulbere brună galbenă cu densitate 5,6. La 300—325°C trece în oxid de bismut (III) care practic nu se descompune. A fost considerat ca un metabismutat de bismut $(Bi(BiO_3)_3$. Aceasta permite să i se atribuie formula Bi_4O_9. S-au descris și hidrații: $2BiO_2 \cdot H_2O$ și $2BiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$.

Dioxidul de bismut oxidează acidul clorhidric la clor, acidul sulfuros la sulfat de bismut. Sărurile manganoase sînt oxidate la permanganat.

Combinațiile bismutului pentavalent. Se cunoaște un număr mic de combinații ale bismutului pentavalent: BiF_5, $BiOF_3 \cdot 3KF$, Bi_2O_5, hidrații și sărurile acestui oxid.

Pentafluorura de bismut BiF_5. Prin acțiunea acidului flurohidric la — 10°C asupra oxidului de bismut (V) și a fluorului asupra triclorurii de bismut la — 80°C se obțin soluții puternic oxidante. H. von Wartenberg (1940) a obținut pentafluorura de bismut prin acțiunea fluorului asupra trifluorurii de bismut la 500°C și sublimînd produsul.

Se formează ace fine ce par a fi romboedrice. Cu apa formează ozon, trifluorură și pentaoxid de dibismut în anumite condiții (H. von Wartenberg — 1940). Compusul a fost încercat ca agent fluorurant al hidrocarburilor. În trifluorură de brom lichidă, pentafluorura de bismut se comportă ca un acid (V. Gutmann și H. J. Emeléus — 1950).

Pentahalogenurile sînt în general mai volatile, hidrolizează ușor și sînt agenți halogenanți puternici. Ușurința cu care pentafluorura de bismut topită oxidează bromul la trifluorură de brom și pe aceasta la pentafluorură de brom și clorul la fluorură de clor arată că este unul dintre cei mai puternici agenți de fluorurare. Pentafluorura de bismut ca și pentafluorurile de arsen și antimoniu este un bun acceptor de fluor. Cu fluorurile metalelor alcaline se transformă în ionul BiF_6^-. Stabilitatea acestor hexafluorobismutați descrește cu descreșterea volumului cationului, deci variația puterii oxidante a acestor compuși se poate obține schimbînd cationul (J. Fischer și E. Rudzitis —1959).

Hexafluorobismutații (V) sînt un exemplu rar de hexacoordinare a bismutului.

Pentaoxidul de dibismut Bi_2O_5. Se știa încă de la începutul secolului al XIX-lea că oxidul de bismut (III) fixează oxigen prin încălzire în prezența hidroxizilor alcalini:

$$Bi_2O_3 + O_2 + 2KOH = 2KBiO_3 + H_2O$$

Metabismutatul de potasiu obținut corespunde acidului metabismutic, care nu a putut fi izolat întrucît pierde apa de constituție cu mare ușurință dînd oxid de bismut (V). S-au folosit pentru obținerea pentaoxidului de dibismut o serie de oxidanți: ozon, permanganat, persulfat, clorat, clor, brom, hipocloriți etc. P. Muir, G. B. Hoffmeister și C. E. Robbs (1880—1881) tratează o suspensie de oxid de bismut (III) în hidroxid de potasiu (*d* 1,37—1,38) cu un curent de clor:

$$Bi_2O_3 + 6KOH + 2Cl_2 = 2KBiO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

Precipitatul se spală cu apă caldă apoi rece. Un produs de puritate 95% se obține prin electroliza unei suspensii de oxid de bismut (III) în 15 părți KOH (*d* 1,42—1,45) la care se adaugă o parte și jumătate de clorură de potasiu. Se lucrează aproape de fierbere cu anod de platină și 2—3 A/cm^2. Se depune un depozit roșu aderent care se spală cu acid azotic concentrat la cald. Spălînd cu acid diluat se obține $BiO_2 \cdot 2H_2O$.

Are aspectul unei pulberi roșii închis de densitate 5,10 la 20°C. Se descompune termic. La 250°C formează dioxid de bismut.

Hidrogenul, oxidul de carbon reduc pentaoxidul de dibismut la diferite temperaturi. Clorul și bromul formează cu pentaoxidul de dibismut trihalogenuri. Cu acizii clorhidric și bromhidric se degajă halogenii. Anhidrida sulfuroasă în prezența apei este oxidată la sulfat. Acidul sulfuric formează sulfat cu pentaoxidul de dibismut și se degajă oxigen. Acidul azotic îl reduce la oxid de bismut (III) sau (IV) după concentrație. Acidul arsenos este oxidat la acid arsenic. Pentaoxidul de dibismut este redus la oxid de bismut (III) de către clorurile de staniu, titan și siliciu. Compușii organici (zahărul, acidul oxalic) acționează reducător.

Bismutații. Tratînd o suspensie de oxid de bismut (III) în hidroxid de potasiu cu clor se formează un amestec brun care ar fi un amestec de metabismutat de potasiu $KBiO_3$ și acid metabismutic $HBiO_3$. Prin spălare cu apă, fierbere cu acid azotic concentrat, compusul se transformă în hidrați ai pentaoxidului de dibismut, care prin uscare devin o pudră roșie de oxid de bismut (V). Compusul este insolubil în acid, puțin solubil în soluții alcaline la cald. El se combină cu hidroxizii prin topire formînd bismutați, pe care apa îi descompune ușor.

Altă metodă constă în fierberea oxidului de bismut (III) sub reflux cu hidroxid de sodiu obținînd bismutit și adăugînd sub agitare un exces de hipoclorit 20—30% la peste 100°C. După purificare se obține $NaBiO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0-5$). Prin acțiunea peroxidului de sodiu asupra oxidului de bismut (III) la 600°C sau a oxigenului asupra oxidului în hidroxid de sodiu topit se obține ortobismutat de sodiu Na_3BiO_4:

$$Bi_2O_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_3BiO_4 + 1/2\ O_2$$

C. Duval (1956) admite că este vorba de un amestec. S-au obținut și alți bismutați: $KBiO_3$, $Ca(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Ca(BiO_3)_4 \cdot 2H_2O$ etc. R. Scholder (1941) a preparat bismutați: $NaBiO_3$ galben, Na_3BiO_4 brun,

$KBiO_3$ violet roşu. Acizii descompun bismutatul $NaBiO_3$ cu formare de dioxid de bismut. Bismutaţii sînt foarte oxidanţi.

Compuşii bismutului (V) sînt foarte instabili. Sistemul :

$$HBiO_3 + 5H^+ + 2e^- \rightleftarrows Bi^{3+} + 3H_2O$$

este caracterizat prin potenţialul de 1,72 V la pH 0. Această valoare plasează combinaţiile respective printre cei mai puternici oxidanţi, foarte aproape de peroxodisulfaţi. Aceasta înseamnă că reducătorii cei mai slabi pot transforma sărurile de bismut pentavalent în săruri de bismut trivalent.

Bismutatul de potasiu $KBiO_3$ oxidează sărurile de mangan divalent la permanganat. Tratînd bismutaţii metalelor alcaline cu acid azotic se formează oxid de bismut (V) sau amestecuri ale acestuia cu oxidul de bismut (IV). Bismutaţii (V) eliberează clor din acid clorhidric şi oxidează acidul arsenos în mediu clorhidric la acid arsenic. S-au descris o serie de hidraţi ai pentaoxidului de dibismut $Bi_2O_5 \cdot H_2O$ sau $HBiO_3$, $Bi_2O_5 \cdot 3H_2O$, care ar corespunde acidului ortobismutic H_3BiO_4 instabil de la care nu se cunosc nici săruri.

Au fost semnalaţi şi alţi oxizi. Astfel BiO_3 şi Bi_4O_7 sînt consideraţi ca peroxizi. Primul s-ar obţine oxidînd oxidul de bismut (III) cu persulfat de amoniu. Se purifică dizovînd dioxidul de bismut cu acid azotic diluat (d 1,2) cald.

Combinaţiile organice ale bismutului. Energia de legătură a bismutului cu atomul de carbon şi de hidrogen este cea mai slabă din grupă. Pentru acest motiv, stabilitatea compuşilor este mică mai ales a celor alifatici care nu beneficiază de energie de delocalizare electronică a radicalilor aromatici. De aceea nu se cunosc ioni de tip amoniu. Compuşii bismutului pentavalent în seria alifatică se disociază uşor.

Chimia compuşilor organobismutici a început în anul 1850, cînd C. Löwig şi E. Schweizer au sintetizat trietilbismutul. Trifenilbismutul a fost preparat în anul 1887 de A. Michaelis şi A. Polis. G. Giemsa l-a recomandat în anul 1923 în tratarea sifilisului canin.

S-au preparat compuşi trialchilbismutici şi triarilbismutici simetrici şi asimetrici, compuşi de tipul R_2BiX şi RBX_2 alchilici şi arilici, compuşi organobismutici ai acizilor organici, compuşi ai bismutului pentavalent.

A. Marquardt (1887—1888) a preparat trimetilbismutina prin acţiunea dimetilzincului asupra tribromurii de bismut. Se mai obţin bismutine alifatice prin metodele bazate pe reacţiile :

$$3RMgX + BiX_3 = R_3Bi + 3MgX_2$$

$$BiCl_3 + Al_4C_3 + 9HCl = (CH_3)_3Bi + 4AlCl_3$$

Bismutinele alifatice sînt lichide incolore care fumegă la aer, insolubile în apă. Compusul trietilat explodează la 150°C. Trimetilbismutina este

periculoasă pentru piele. Reacţionează cu o serie de compuşi pierzînd radicalii organici :

$$(CH_3)_3Bi + 2CH_3I \overset{200°\ C}{=\!=} CH_3BiI_2 + 2C_2H_6$$

Dintre bismutinele aromatice cea mai importantă este trifenilbismutina $(C_6H_5)_3Bi$ care se prepară prin acţiunea bromurii de fenil-magneziu asupra triclorurii de bismut. Are moment de dipol nul, ceea ce reflectă o structură plană simetrică. Bismutinele aromatice sînt solide la temperatura ordinară. Trifenilbismutina adiţionează clorul, bromul şi iodul dînd compuşi pentavalenţi $(C_6H_5)_3BiX_2$ care se dismută uşor spre a trece în compuşi trivalenţi. În acizi, compuşii respectivi trec unii în alţii :

$$(C_6H_5)_3Bi\,(NO_3)_2 + 2HCl = (C_6H_5)_3BiCl_2 + 2HNO_3$$

$$(C_6H_5)_3BiCl_2 + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3BiSO_4 + 2HCl$$

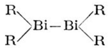
Trifenilbismutina este o otravă pentru spirocheţi şi trepanosome.

Există oxi şi halogenobismutine de tipurile : $CH_3—Bi = O$, $RBiX_2$ şi R_2BiX. Pentru preparare s-au folosit reacţii de tipul :

$$2R_3Bi + BiX_3 = 3R_2BiX$$

$$R_3Bi + 2BiX_3 = 3RBiX_2$$

S-au preparat o serie de compuşi pentavalenţi : $(C_6H_5)_5Bi$, $(C_6H_5)_4\,BiCl$, $(C_6H_5)_3BiCl_2$, $(C_6H_4)_4BiClO_4$ etc. (H. Gilman şi H. L. Yale — 1942—1951). F. A. Paneth şi H. Loleit (1935) au preparat o bismutină care se pare că este un compus de tip cacodil :

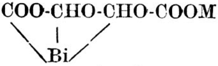


Prezenţa în molecula organică a două funcţii hidroxilice în α, sau a unei funcţii acide şi una alcoolică în α, face molecula organică reacţionabilă cu oxizii metalici şi mai ales cu oxidul de bismut (III). Au fost preparaţi compuşi cu acidul lactic, malic şi mai ales tartric :

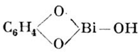
$$R_3BiX_2 + 2RCOOM = R_3Bi(OOCR)_2 + 2MX$$

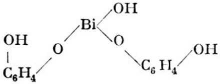
Cu acidul tartric, bismutul formează un complex solubil în hidroxid de sodiu concentrat. Din soluţie, prin tratare cu glucoză sau alte substanţe reducătoare precipită bismutul metalic negru. Cu această reacţie se recunosc zaharurile în chimia analitică.

Benzoatul, salicilatul şi mai ales galatul bazic de bismut s-au folosit ca produşi medicamentoşi. M. Girard (1954—1955) a studiat polarimetric şi prin spectrul în infraroşu compuşii mono şi ditartrobismutici $C_4H_3O_6Bi \cdot nH_2O$ şi $Bi(C_4H_3O_6)(C_4H_6O_6) \cdot nH_2O$ şi a preparat mulţi compuşi

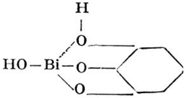
de tipul :  cu M = K, Na, Li, NH_4, Py. Structur acestor compuși a fost mult studiată (N. M. Turkevich 1953—1954).

Polifenolii formează cu bismutul o serie de combinații. Astfel cu pirocatechina se formează un compus căruia E. R i c h a r d (1900) și M. G i r a r d (1955) îi atribuie formulele respective :





Cu pirogalolul, S. T a k a g i și I. N a g a s e (1936) au obținut un acid bismutopirogalic, galben și insolubil în apă :



Lucrări remarcabile în domeniul compușilor organo-bismutici au făcut : F. C h a l l e n g e r (1913—1927), H. G i l m a n (1937—1941), A. M i c h a e l i s (1882—1889) și alții.

5

GRUPA A IV-A PRINCIPALĂ

Din grupa a IV-a principală a sistemului periodic fac parte elementele : carbon, siliciu, germaniu, staniu şi plumb. Carbonul este un nemetal, siliciul şi germaniul sînt semi-metale iar staniul şi plumbul sînt metale.

Carbonul este elementul de bază al organismelor animale şi vegetale, iar siliciul este elementul de bază pentru regnul mineral. O tonă de scoarţă terestră conţine 0,8 kg carbon, 276 kg siliciu, 0,007 kg germaniu, 0, 040 kg staniu şi 0,016 kg plumb de unde se poate trage concluzia că răspîndirea acestor elemente nu este în corelaţie cu importanţa lor.

Proprietăţile fizice ale acestor elemente se pot observa din tabelul 111. Pe măsură ce creşte numărul de ordine, creşte masa specifică, raza atomică, raza ionică şi scade temperatura de topire, temperatura de fierbere, duritatea, potenţialul de ionizare a primului electron şi căldura de sublimare. Contrastul dintre primul element, carbonul şi ultimul element, plumbul este şi mai mare decît în alte grupe. Electronegativitatea scade cu creşterea numărului atomic. În acelaşi sens se intensifică şi caracterul metalic şi posibilitatea de a forma ioni.

Descreşterea electronegativităţii se manifestă în stabilitatea mare a hidrurilor de carbon şi în stabilitatea şi numărul din ce în ce mai mic al hidrurilor elementelor următoare.

Avînd în vedere creşterea volumului atomic de la carbon la plumb se poate admite că tendinţa de completare a octetului scade în grupă şi creşte posibilitatea de a pierde electroni.

Proprietăţile chimice decurg în primul rînd din configuraţia electronică a acestor elemente (tabelul 112). Se poate observa că aceste elemente posedă configuraţia $(ns)^2$ $(np)^2$ în stratul exterior. În consecinţă, ultimii doi electroni sînt neîmperecheaţi. Deoarece nivelele energetice descrise de orbitalii *np* au o energie mai mare decît cele descrise de orbitalii *ns*, electronii din nivelele energetice *p* sînt eliminaţi mai uşor. Eliminarea electronilor *np* se poate face independent de electronii *ns* din stratul de valenţă, ceea ce face ca elementele respective să posede valenţa doi. Cînd se pierd toţi cei patru electroni din stratul de valenţă se formează ioni cu patru sarcini pozitive. Pentru elemente grele, perechea de electroni *s* capătă o anumită

Tabelul 111. **Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a IV-a principală**

Simbolul	C	Si	Ce	Sn	Pb
Numărul atomic	6	14	32	50	82
Masa atomică	12	28,09	72,59	118,69	207,10
Masa specifică	3,51 (diam.) 2,2 (grafit)	2,33	5,35	7,23	11,34
Temperatura de topire, °C	3540 3845	1413	958,5	231,8	327,4
Temperatura de fierbere, °C	3927	2630	2700	2362	1755
Raza atomică, Å	0,77	1,17	1,22	1,40	1,54
Raza ionică (IV), Å	0,2	0,39	0,44	0,74	0,84
Duritatea Mohs	10 (diamant)	7	6,3	1,5—1,8	1,5
Energia de ionizare, kcal/mol	258,1	186,7	187,4	168,3	171,1
Potențialul de ionizare Primul electron	11,26	8,15	7,88	7,33	7,41
Căldura de sublimare, kcal/atom — g	125	85	—	78	47,5
Electronegativitatea	2,5	1,74	2,02	1,72	1,55

Tabelul 112. **Configurația electronică a elementelor din grupa a IV principală**

Elementul	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*
Carbon	2	2	2													
Siliciu	2	2	6	2	2											
Germaniu	2	2	6	2	6	10	2	2								
Staniu	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2				
Plumb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2

stabilitate, analogă stabilității electronilor s ai heliului. Se afirmă că valențele care diferă prin două unități se datoresc inerției electronilor s. Inerția electronilor ns^2 se observă la plumb, staniu și germaniu. Carbonul și siliciul, din cauza volumului lor atomic mic, formează covalențe prin intermediul unor orbitali hibrizi.

Carbonul este termodinamic stabil la hidroliză :

$$2C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + CH_4 \qquad \Delta H^\circ = 6{,}73 \text{ kcal}$$

pe cînd silicul este instabil :

$$2Si + 2H_2O \rightleftarrows SiO_2 + SiH_4 \qquad \Delta H^\circ = -\ 88{,}4 \text{ kcal}$$

Stabilitatea stării de valență patru scade în grupă de sus în jos, pe cînd stabilitatea stării de valență doi crește în grupă de sus în jos.

Tendința elementelor din grupa a IV-a principală de a forma ioni monoatomici cu valența patru crește în grupă de la carbon la plumb. Staniul și plumbul formează cationi tetravalenți pozitivi care există în stare solidă. Un ion C^{4+} ar avea un volum foarte redus și deci o acțiune de polarizare foarte mare. El ar deforma anionii cu care ar interacționa atît de mult încît legătura respectivă s-ar transforma într-o legătură covalentă. În consecință, carbonul are o tendință puternică de a forma legături covalente. Tendința de a forma legături covalente scade în grupă de sus în jos.

Atomii de carbon au tendință accentuată de a se lega între ei spre a da naștere unor catene cu forme variate. Tendința de concatenare este rezervată numai unor elemente, așezate în sistemul periodic în jurul carbonului : bor, siliciu, azot și sulf. Stabilitatea mare a legăturilor carbonului cu el însuși și cu hidrogenul determină existența unui mare număr de hidruri ale carbonului.

Carbonul este singurul element din grupa a IV-a principală care poate forma legături duble prin orbitali p. Această proprietate determină deosebirile dintre chimia carbonului și chimia siliciului. Din cauza volumului mare al atomului de siliciu, intrepătrunderea orbitalilor p, pentru a forma o legătură π adică o legătură dublă, nu este posibilă. Pentru acest motiv dioxidul de siliciu nu poate exista ca moleculă simplă analog moleculei de dioxid de carbon. Siliciul, germaniul, staniul și plumbul nu formează legături multiple $p\pi$ nici cu alte elemente. Posibilitatea de a forma lanțuri se manifestă și la siliciu în compușii de forma $Si_n H_{2n+2}$.

Această posibilitate este mai redusă deoarece n nu poate depăși valoarea șase. Se cunosc și halogenuri ale siliciului $Si_n X_{2n+2}$(X = Cl, F) care conțin legături Si—Si. În cazul germaniului în compuși analogi cu hidrogenul, n nu poate depăși valoarea cinci. Staniul și plumbul nu formează lanțuri în care să se lege mai mult de doi atomi din elementele respective. Se cunosc combinații în care se leagă doi atomi diferiți din această grupă. De exemplu $(C_6H_5)_3$ Si—Sn $(C_6H_5)_3$ (Steele și Kipping — 1928). Siliciul formează un număr mic de compuși ciclici cu legături siliciu-siliciu sau siliciu-carbon.

Staniul formează polimeri de tipul $(R_2Sn)_n$ cu structură puțin cunoscută. Plumbul nu formează catene. În aliaje de tipul Na_4Pb_4 și Na_4Pb_9 s-a sugerat existența unor anioni poliatomici. Pentru al doilea compus s-a sugerat existența ionului Pb_9^{4-} cu o structură similară cu a monoclorurii de bismut care conține ionul Bi_9^{5-} (D. Britton — 1964).

Tendința de catenare $C \ggg Si > Ge \sim Sn \ggg Pb$ s-a explicat pe baza descreșterii energiilor de legătură: $E_{C-C} = 83$ kcal/mol, $E_{Si-Si} = 42$ kcal/mol, $E_{Ge-Ge} = 40$ kcal/mol și $E_{Sn-Sn} = 37$ kcal/mol.

Stabilitatea compușilor catenați ai carbonului în comparație cu a altor compuși analogi, rezultă din energiile de legătură date în tabelul 113.

Tabelul 113. **Energii de legătură**

Legătura	Energia kcal/mol	Legătura	Energia kcal/mol
C—C	83	C—O	84
Si—Si	52	Si—O	88
S—S	51	S—O	80

Stabilitatea catenelor carbonului la oxidare decurge din energia comparabilă a legăturilor C—C și C—O, pe cînd pentru siliciu și probabil sulf legăturile cu oxigenul sînt mult mai puternice, deci legăturile de tipul Si—Si se oxidează ușor.

Siliciul formează legături $d\pi - d\pi$ cu caracter de dublă legătură în compușii cu azotul și oxigenul. Unghiurile mari în siloxani, bazicitatea slabă a $O(SiH_3)_2$ în raport cu a $O(CH_3)_2$ (R. Varna — 1964), aciditatea pronunțată și legăturile de hidrogen în silanoli, în comparație cu alcooli, scurtarea legăturilor în SiNCS (D. R. Jenkins — 1962) se datoresc legăturilor π. Tendința de a folosi orbitali *d* pentru a se forma legături π scade de la siliciu la germaniu.

Este știut faptul că într-o stare excitată, atomul de carbon posedă patru electroni neîmperechiați în stratul *L*.

Pentru a realiza configurația de gaz inert, carbonul pune în comun electronii săi cu patru electroni ai altor elemente. Tetravalența carbonului a fost admisă ca o dogmă (A. Kékulé).

Pentru a explica activitatea optică a unor substanțe, L. Pasteur și J. H. van't Hoff au admis, încă înainte de a se da interpretarea modernă, că cele patru valențe ale carbonului sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru.

Chimia cuantică arată că orbitalii de legătură ai carbonului nu sînt niște orbitali puri, ci adesea sînt niște orbitali hibrizi. Teoria hibridizării explică stereochimia compușilor carbonului. D. R. Lide Jr. (1962) a arătat că distanțele interatomice ale legăturilor localizate carbon-carbon sau ale legăturilor carbon — element scad regulat pe măsura scăderii numărului de orbitali hibridizați (tabelul 114).

Tabelul 114. **Corelația hibridizare-distanțe interatomice în combinațiile carbonului**

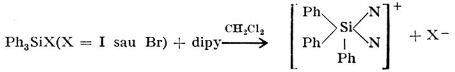
Legătura	Hibridizarea carbonului	Distanța, Å
C—C	sp^3-sp^3	1,526
C—C	sp^3-sp^2	1,501
C—C	sp^3-sp	1,459
C—C	sp^2-sp^2	1,47—1,48
C—C	sp^2-sp	1,426—1,466
C—C	$sp-sp$	1,378
C—N	sp^3	1,47
C—N	sp^2	1,36
C—N	sp	1,35
C—F	sp^3	1,384
C—F	sp^2	1,347
C—F	sp	1,26—1,27

Tabelul 115. **Valența și stereochimia elementelor din grupa a IV-a**

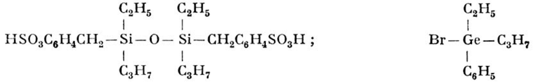
Elementul	Valența	Numărul de coordinație	Geometria	Exemple
Si	0	6	Octaedric	Si $dipy_3$
Ge, Sn, Pb	2	2	Unghiular	$SnCl_2$ (*g*), GeF_2
	2	3	Tetraedric piramidal	Sn Cl_3^- Sn Cl_2 (*s*)
	2	4	Tetraedric bipiramidal	Pb_3O_4
	2	5	Octaedric	SnO (negru)
	2	6	Octaedric	PbS, GeI_2
	2	7		$[SC(NH_2)_2]_2PbCl$
Si, Ge, Sn, Pb	4	4	Tetraedric	SiO_4^{4-}, $SiCl_4$, SiS_2, GeH_4
	4	5	Tetraedric bipiramidal	Me_3SnX ($X = F^-$, ClO_4^-)
	4	6	Octaedric	SiF_6^{2-}, $SnCl_6^{2-}$, GeO_2, SnO_2, $PbCl_6^{2-}$, Pb_3O_4, SnF_4.

Proprietățile stereochimice sînt concentrate în tabelul 115, clasificate după valența elementelor.

În cristalele de $SnCl_2$, SnS, SnSe trei atomi sînt plasați în vîrfurile unui tetraedru și o pereche neparticipantă de electroni ai staniului se găsește în al patrulea vîrf. În unele cazuri s-au găsit compuși pentacoordinați :



S-au găsit compuși optic activi ai siliciului și germaniului :



Majoritatea combinațiilor carbonului sînt nepolare. Caracterul polar apare în compușii organometalici ai elementelor alcaline și mai ales în unele carburi metalice (M. A. Bredig — 1942).

Dacă atomul de carbon funcționează într-o combinație chimică cu valența trei, el este un radical monovalent, instabil și paramagnetic. Combinațiile organometalice prin piroliză formează radicali monovalenți, cu o viață scurtă :

$$M(C_2H_5)_n = M\bullet + n\,(\bullet C_2H_5)$$

M. Gomberg (1900) a observat că la prepararea hexafeniletanului $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$, soluția se colorează în roșu și devine foarte reactivă. Culoarea și reactivitatea s-au explicat prin disocierea homolitică a legăturii cu formarea a doi radicali $C(C_6H_5)_3$.

Prin acțiunea radicalilor liberi asupra metalelor alcaline M în amoniac lichid se obțin compuși colorați R_3CM, care prezintă conductibilitate electrică și paramagnetism. Aceste rezultate s-au explicat admițînd că în anionul $(R_3C\cdot)^-$, electronul impar rămîne pe carbon, pe cînd electronul primit de la metal se plasează în zona aromatică a electronilor π delocalizați (C. S. Marvell — 1929).

Carbonul formează un diradical : CH_2 în care este divalent și care este instabil. El se polimerizează și reacționează cu selenul și telurul pentru a da polimeri $(CH_2Se)_n$ și $(CH_2Te)_n$.

Diradicalul : CF_2 se formează într-o serie de reacții (W. Mahlev — 1963) :

$$CF_3PF_4 \rightleftarrows PF_5 + CF_2$$

Acesta se polimerizează la C_2F_4 și C_3F_6 și reacționează cu iodul pentru a forma CF_2I_2.

Carbonul formează o sulfură CS foarte instabilă și un oxid C=O în care el este numai formal divalent.

În consecință, carbonul nu formează combinații în care să funcționeze ca divalent.

Combinațiile siliciului divalent (SiO și SiS) sînt la fel de instabile. Combinațiile germaniului divalent (GeO, GeS, $GeCl_2$) sînt mai stabile. Staniul formează multe combinații stabile în care funcționează divalent. Combinațiile plumbului divalent au o stabilitate mai mare decît combinațiile tetravalente.

Existența și stabilitatea stării de valență doi nu se poate explica exclusiv pe baza potențialelor de ionizare care sînt aproximativ aceleași, mai ales pentru ultimele patru elemente din grupă. Conceptul perechii de electroni inerți trebuie folosit cu prudență deoarece de exemplu în ionul $SnCl_3^-$ dubletul neîmperecheat al staniului se găsește în vîrful unui tetraedru și ionul funcționează ca donor.

Pentru compușii covalenți trebuie ținut seama de faptul că energiile de legătură scad de la carbon la plumb. Deci la primele elemente sînt stabile combinații tetravalente, deoarece entalpia de formare este mai mare decît pentru cele divalente. La elementele mai grele, energiile de legătură fiind mai mici înseamnă că energia degajată la formarea a două legături suplimentare în reacția:

$$MX_2 + X_2 = MX_4$$

este insuficientă pentru a compensa energia necesară transformării M^{II} în M^{IV} cu simetrie tetraedrică a orbitalilor respectivi. În consecință, este stabil compusul MX_2. Pentru compușii ionici explicația poate fi următoarea: volumul ionilor M^{2+} și M^{4+} crește în grupă. Energia de rețea trebuie să compenseze energia necesară ionizării:

$$M^{2+} = M^{4+} + 2e$$

Deoarece procesul de ionizare cere o energie mare, energia de rețea nu o poate compensa, ceea ce micșorează stabilitatea compușilor ionici tetravalenți pe măsură ce crește masa atomică.

Deși ionii Sn^{2+} și Pb^{2+} au volume apropiate de ale ionilor metalelor alcaline, din cauza fenomenelor de polarizare, oxizii și sulfurile sînt colorate spre deosebire de combinațiile respective ale metalelor alcaline. Fenomenele de polarizare întăresc legătura cu ionii O^{2-} și OH^-, motiv pentru care $Sn(OH)_2$ și $Pb(OH)_2$ sînt niște baze slabe.

Stabilitatea combinațiilor de tipul MH_4 crește de la plumb la carbon. Plumbul și staniul formează cîte o singură hidrură PbH_4 și SnH_4. Prima este foarte instabilă, a doua puțin stabilă. Germaniul formează trei combinații stabile cu hidrogenul, siliciul șase, iar carbonul un număr foarte mare de hidruri stabile.

Proprietățile chimice ale compușilor acestor elemente, de tipul MH_4, variază uneori neregulat în grupă și nu se obține corelația așteptată între aceste proprietăți și electronegativitate. Astfel, hidroxidul de sodiu 15% nu atacă GeH_4 și SnH_4 pe cînd SiH_4 este puternic hidrolizat de apa care

conține urme de ioni hidroxid. Acest fapt însă nu este un indiciu direct că legăturile Ge—H și Sn—H sînt ionice sau că hidrogenul este încărcat pozitiv.

Reactivitatea combinațiilor acestor elemente de tipul MX_4 se poate discuta ținînd seama de energiile medii de legătură (tabelul 116). Acestea

Tablul 116. **Energii medii de legătură**

Elementul	Energia de legătură, kcal/mol						
	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	99	83	116	79	66	57	82
Si	70	69	129	86	69	51	88
Ge	74	71		85	68	50	
Sn	71	68		82	65	47	

uneori cresc de la carbon la siliciu și apoi descresc. Reactivitatea acestor compuși depinde de energia de legătură și de ionicitatea legăturilor. De exemplu, legătura Si—Cl este mai reactivă decît legătura Si—C, deoarece prima este mai polară și siliciul este mai apt de a fi atacat de un reactiv nucleofil ca HO^-.

Tetraclorura de plumb este instabilă și are un caracter oxidant. Tetraclorurile de germaniu și siliciu deși sînt mai stabile hidrolizează. Tetraclorura de carbon este un compus nepolar care nu este descompus de apă.

Caracterul bazic al combinațiilor în care elementul este divalent crește în grupă de sus în jos. Aceasta se observă atît la oxizi cît și la hidroxizi. Hidroxidul de germaniu prezintă un caracter slab acid, hidroxidul de staniu este amfoter iar cel de plumb are un caracter bazic. Această comportare se explică printr-un efect inductiv care scade de la carbon la plumb. Atomul central M din hidroxizi $M(OH)_2$ atrage puternic electronii oxigenului permițînd protonului să se elibereze la primele elemente, pe cînd ultimele elemente au o forță de atracție electrostatică mai mică asupra electronilor oxigenului, ceea ce permite grupei OH^- să se detașeze ca atare.

Combinațiile cu oxigenul ale elementelor din grupa a IV-a principală corespunzătoare gradului maxim de oxidare MO_2 au un caracter acid. Sărurile acizilor respectivi se numesc carbonați, silicați, germanați, stanați și plumbați. Aceste săruri pot exista sub formă meta $M^I_2MO_3$ și sub formă orto M_2MO_4. Metastanații și metaplumbații există și sub formă hidratată $M^I_2MO_3 \cdot 3H_2O$. Aceste săruri hidratate sînt de fapt combinații complexe $M^I_2[M(OH)_6]$. Se observă că pe măsură ce se trece în grupă de sus în jos crește numărul de coordinație. Aceasta se explică prin creșterea volumului ionului central de la carbon la plumb.

Oxiacizii elementelor din grupa a IV-a principală sînt mai slabi decît oxiacizii elementelor respective din grupele următoare ale sistemului. Astfel de exemplu acidul ortosilicic este un acid foarte slab, acidul orto-

fosforic un acid slab, acidul sulfuric un acid tare şi acidul percloric un acid foarte tare. Creşterea acidităţii de la acid silicic la acid percloric se explică prin creşterea sarcinii nucleare de la 14 la siliciu la 17 la clor. Deoarece toţi acizii de mai sus conţin acelaşi număr de electroni, adică sînt izoelectronici, atomul central atrage cu atît mai puternic electronii din jurul său cu cît este mai mare sarcina nucleară. Cu cît atomul central atrage mai puternic electronii care aparţin atomilor de oxigen cu atît el atrage mai puţin protonii. Aceşti protoni se pot deci ioniza mai uşor. Un astfel de efect se numeşte *efect inductiv*.

Numerele de coordinaţie variază în grupa a IV-a principală într-un mod care depinde şi de natura atomilor de care aceste elemente se leagă. Astfel de exemplu numărul de coordinaţie faţă de hidrogen este patru pentru toate elementele. Numărul de coordinaţie maxim faţă de halogeni este diferit. Carbonul formează numai compuşi de tipul CX_4. Numărul de coordinaţie maxim al siliciului atinge cifra şase în $K_2[SiF_6]$. Staniul şi plumbul formează combinaţii de tipul $K_3H[SnF_8]$ cu numărul de coordinaţie opt. Staniul şi plumbul formează combinaţii complexe de tipul $[SnCl_6]^{2-}$ şi $[PbCl_6]^{2-}$, în care numărul de coordinaţie este şase. Numărul de coordinaţie diferit cu halogenii se explică luînd în considerare volumul atomic diferit al halogenilor, raporturile volumetrice. Elementele siliciul, germaniul, staniul şi plumbul posedă orbitali *d* liberi în stratul de valenţă, care pot fi implicaţi în formarea unor legături.

Primul element, prin proprietăţile sale, face trecerea la grupa principală următoare din sistem. Astfel, combinaţiile carbonului cu oxigenul sînt gaze ca şi combinaţiile azotului cu oxigenul, spre deosebire de oxizii elementelor analoge din cele două grupe principale care sînt combinaţii solide. Deci oxizii carbonului şi ai azotului prezintă o volatilitate asemănătoare.

În carbonaţi, carbonul are acelaşi număr de coordinaţie ca şi azotul în azotaţi. Ca şi combinaţiile azotului cu hidrogenul, hidrocarburile nu sînt descompuse de apă, spre deosebire de combinaţiile siliciului şi omologilor săi cu hidrogenul.

Incapacitatea carbonului de a forma legături coordinative se explică prin faptul că regula lui Pauli limitează la opt numărul de electroni care pot ocupa stratul *L*.

CARBONUL

Simbol : C ; *Z* 6 ; Masa atomică 12

Stare naturală. Carbonul constituie numai 0,2% din scoarţa terestră datorită absenţei sale din rocile eruptive în care nu există decît în stare nativă (diamant şi grafit). În rocile sedimentare există zăcămintele de cărbuni şi petrol şi depozite enorme de carbonaţi (calcarul, dolomitul).

În apele naturale și în atmosferă se găsește ca dioxid de carbon provenit din respirația viețuitoarelor, din procesele de fermentație, din arderea combustibililor lichizi, solizi și gazoși. Carbonul constituie elementul esențial al materiei vii.

În natură carbonul necombinat se găsește sub formă de grafit și diamant. Grafitul se găsește în Madagascar, Ceylon, Siberia, Austria, China etc.

Carbonul este elementul esențial al produșilor naturali fosili. Aceștia sînt cărbunii și petrolul. Cărbunii au rezultat printr-un proces de putrefacție a vegetației primitive. Petrolul a rezultat printr-un proces de descompunere a organismelor primitive.

Cele mai importante combinații ale carbonului care se găsesc în regnul mineral sînt carbonații. În cantități mari se găsește carbonatul de calciu $CaCO_3$ (piatră de var, cretă, marmoră), carbonatul de magneziu, $MgCO_3$ (magnezit), carbonatul de calciu și magneziu $MgCa(CO_3)$ (dolomit). Acești carbonați formează lanțuri de munți. Carbonații mai puțin răspîndiți sînt : witeritul $BaCO_3$, stronțianitul $SrCO_3$, sideroza $FeCO_3$, dialogitul sau rodocrozitul $MnCO_3$, smithsonitul $ZnCO_3$ și ceruzitul $PbCO_3$.

Carbonul natural constă din ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,11%) și urme de ^{14}C. Ultimul se formează în straturile superioare ale atmosferei prin captarea unor neutroni lenți de către atomii de azot ^{14}N (n, p) ^{14}C. Izotopul ^{14}C este β radioactiv cu o viață medie de 5570 ani. Organismele vii conțin ^{14}C. În cele moarte cantitatea ^{14}C scade. Măsurînd activitatea β a acestor organisme și comparînd-o cu a celor de vîrstă avansată se poate calcula vîrsta unor fosile, plante, obiecte care conțin carbon.

Proprietăți fizice. În stare pură carbonul se găsește sub două forme alotrope, diamantul și grafitul. Varietățile de carbon numite amorfe conțin toate, particule microcristaline care au structura grafitului.

Diamantul. A. L. Lavoisier (1772) a constatat că diamantul formează la ardere dioxid de carbon iar H. Davy (1814) a arătat că diamantul constă din carbon pur.

Această formă alotropă de carbon se găsește în Congo, Coasta de azur, Brazilia, Guineea engleză, Ghana, Liberia, Siera Leone, Angola, Uniunea sud-africană, India, Australia, Borneo și Ural, amestecat cu nisip și roci sedimentare.

Diamantele se extrag sfărîmînd mineralul sau pămîntul diamantifer în mori rotative și spălîndu-l în centrifuge, cînd se separă partea cea mai densă (circa 1%). S-a constatat că ditiofosfatul de tolil în concentrație de 100 de ori mai mică decît oleatul de sodiu face suprafața diamantelor hidrofobă (V. S. Alexeev și I. N. Pluskin — 1958). Materialul separat se scurge pe suprafețe plane sau prin site unse cu vaselină care rețin diamantele. Vaselina se topește într-un cazan și diamantele se adună la fund.

Diamantele se identifică cu raze X, prin fluorescența în lumină ultravioletă, prin determinarea indicelui de refracție, a durității etc.

În ce privește originea diamantelor s-au făcut multe ipoteze : L. Wöhler (1842) a presupus că sînt de origine vegetală, J. von

L i e b i g (1840) a admis că ele reprezintă faza ultimă a descompunerii hidrurilor de carbon. S-a presupus că are loc o reducere a dioxidului de carbon în prezența metalelor (ipoteza minerală). Toate ipotezele moderne admit că pentru obținerea diamantelor este necesară intervenția unei temperaturi și presiuni mari. Întrucît kimberlitele bogate în diamant conțin un procent ridicat de carbonați, V. S. P e t r o v (1959) arată că olivina și ilmenita conținute în rocă ar putea reduce carbonații la carbon, care în cursul solidificării kimberlitelor s-ar separa ca diamant.

H. T. R o d e w a l d (1961) a emis ipoteza că diamantul se formează într-un proces de echilibru între diamant și o dispersie atomică de carbon dizolvat în prezența unui catalizator.

Ținînd seama de proprietățile diamantului natural (absorbție în infraroșu, fotoconductibilitate, conductibilitate electrică, diagrame de raze X etc.) se constată că există mai multe varietăți. S-au făcut studii care corelează tipurile de diamant cu impuritățile, cu defectele de rețea.

H. M o i s s a n (1897) a saturat fier pur, topit la temperatura arcului electric (2500—3500°C), cu grafit și l-a răcit brusc. La această temperatură fierul dizolvă cantități mari de cărbune, care prin răcire rămîne oclus sub presiuni mari. În acest fel după dizolvarea fierului cu acid clorhidric, H. Moissan ar fi obținut cristale mici (0,5 mm), asemănătoare diamantului. Astăzi se apreciază că presiunea obținută de H. Moissan era insuficientă pentru obținerea diamantului. Experiențele lui H. M o i s s a n n-au putut fi repetate.

În anul 1955, General Electric S.U.A. a obținut incontestabil diamant în laborator la presiuni de peste 100 000 atm și circa 2800°C.

Densitatea diamantului este 3,51 g/cm³ și a grafitului 2,22 g/cm³. Din aceasta urmează că diamantul se obține din grafit la presiuni înalte.

S-a încercat să se obțină diamantul topind silicați naturali în prezența cărbunelui și răcind topitura. Au fost comunicate rezultate pozitive și negative. În anul 1956, H. S c h m e l l e n m e i e r a obținut pături de diamant prin descărcări electrice în hidruri de carbon gazoase.

Alotropia carbonului este o monotropie. Grafitul este forma stabilă la toate temperaturile și presiunea obișnuită. Încălzind diamantul în absența aerului la 1900°C se transformă în grafit. Cantitatea de căldură degajată rezultă din diferența căldurilor de combustie ale diamantului și grafitului :

$$C_d + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = 94{,}2 \text{ kcal}$$

$$C_g + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -\ 94{,}0 \text{ kcal}$$

de unde :

$$C_d \rightleftarrows C_g \qquad \Delta H = -\ 0{,}2 \text{ kcal.}$$

Reacția inversă nu are loc la presiunea atmosferică. Diamantul este deci varietatea metastabilă. Diamantul devine stabil la o presiune de peste 120 000 atm și la temperatură ridicată, ceea ce este în acord cu densi-

tatea mare şi structura sa mai compactă decît a grafitului. Distanţa dintre planuri este mai mică la diamant (2,05 Å) faţă de grafit (3,35 Å). În consecinţă, pentru a transforma grafitul în diamant, este necesară o presiune extraordinar de mare. Diagrama de faze (fig. 238) a carbonului (F. O. B u n d y — 1963) arată că se poate obţine diamant din grafit la temperaturi de circa 3000°K şi presiuni peste 125 000 atm. Pentru a mări viteza de reacţie este necesar să se utilizeze catalizatori (zona haşurată) ca Fe Cr, Pt. Filme subţiri din metalul topit depuse pe grafit dizolvă o parte din el şi apoi reprecipită carbonul ca diamant, deoarece acesta este mai puţin solubil.

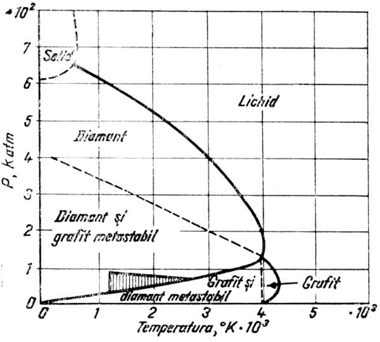


Fig. 238

Diamantul cristalizează în sistemul cubic. Cristalele cubice sînt rare, cele octaedrice mai răspîndite. Acestea sînt combinate cu dodecaedri, trioctoedri etc. Se cunosc şi cristale hexaoctaedrice.

Reţeaua diamantului a fost cercetată de W. H. B r a g g (1913). Fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric de alţi patru atomi de carbon la distanţa de 1,54 Å. Structura aceasta este afînată, deoarece numai 34% din spaţiu este ocupat faţă de 74% în structurile compacte de sfere egale. Forţele de atracţie sînt de natură covalentă. Aceasta explică duritatea mare a diamantului, punctele de fierbere şi de topire, insolubilitatea în orice dizolvant.

Cei patru orbitali ai carbonului îşi egalizează energia devenind hibrizi. În diamant se relevă hibridizarea sp^3 a carbonului. Între direcţiile valenţelor există unghiuri de 109°28′. Pentru acest motiv nu pot exista molecule simple de carbon.

Orientarea regulată a valenţelor în spaţiu explică forma cubică şi izotropia cristalelor de diamant. Structura diamantului explică şi căldura atomică anormal de mică a diamantului (C_v = 1,25 în loc de 6,4 cum cere regula Dulong şi Petit). La —227°C căldura atomică este zero. Aceasta înseamnă că diamantul poate fi încălzit de la —273 la —227°C fără a absorbi energie. Conţinutul caloric al substanţelor se explică prin mişcările atomilor în jurul poziţiilor de echilibru. Atomii diamantului sînt atît de strîns legaţi încît ei nu absorb energie decît la temperatură mai ridicată.

Cristalele de diamant sînt incolore, transparente, strălucitoare și puternic refringente. Diamantul pur este incolor. Diamantele africane sînt slab gălbui. Diamante colorate în roșu, trandafiriu, albastru, verde etc. se găsesc rar. Diamantele negre policristaline (carbonado) nu sînt socotite piese prețioase și se utilizează la perforarea rocilor. Cauza culorii diamantelor nu este cunoscută bine. Culorile diamantelor dispar prin încălzire la 300°C, cu excepția celei galbene.

Diamantul are duritatea 10 în scara Mohs. El este zgîriat de carbura de tetrabor B_4C. Această carbură servește la șlefuirea diamantelor. Se utilizează ca abraziv, în filierele de tras fire fine de metale dure, ca pivot pentru axa unor aparate de precizie.

Diamantele capătă o valoare mai mare prin șlefuire cu pulbere de diamant și formarea unor noi fațete. Ele se transformă în briliante, al căror joc de culori este mult mai puternic. Greutatea diamantelor și a briliantelor se exprimă în carate. Un carat corespunde la 0,205 g. Prețul diamantelor depinde de greutate, claritate și putere de refracție a luminii.

Densitatea diamantului este 3,514 și variază cu tipul de diamant. Indicele de refracție pentru lumina roșie (linia B a lui J. von Fraunhofer) este n 2,407, pe cînd pentru lumina violetă (linia H) este 2,465. Puterea reflectoare pentru diferite lungimi de undă este foarte mare. Pe aceasta se bazează „focul" diamantelor și renumele de piatră prețioasă.

Diamantele absorb în infraroșu și ultraviolet mai ales. Pe baza spectrelor de absorbție ele se clasifică în mai multe grupe (C. V. Roman — 1962). Fluorescența diamantelor a fost folosită pentru a arăta existența mai multor tipuri de diamant și a fost explicată prin existența impurităților, prin defecte de rețea, prin suprapunerea unor structuri tetraedrice și octoedrice.

Punctele de fierbere și de topire ale diamantului nu se cunosc fiindcă acesta se transformă în grafit sub 2000°C. Coeficientul mediu de dilatare liniară este foarte mic $1{,}38 \cdot 10^{-6}$/grd. Diamantul este un excelent conductor al căldurii. Conductivitatea termică este puțin mai mare decît a unor metale. Constanta dielectrică a diamantului este 5,67. Diamantul nu conduce curentul electric, deoarece conține o bandă inferioară total ocupată cu electroni, care este separată de banda de conductibilitate printr-o mare energie (7 eV). Există însă diamant semiconductor. Distanța între nivelul energetic ocupat de impurități și de banda de conductibilitate este mică (circa 0,35 eV). Diamantele iradiate cu diferite radiații își schimbă unele proprietăți.

Diamantul este diamagnetic cu o susceptibilitate specifică $\chi_s = -0{,}495 \cdot 10^{-6}$.

Diamantul pur arde în aer la 700—800°C, fără a lăsa un rest și se transformă în dioxid de carbon (A. L. Lavoisier — 1775 și H. Davy — 1814):

$$C_d + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94{,}2 \text{ kcal}$$

Hidrogenul, fluorul, clorul, acidul fluorhidric gazoşi nu atacă diamantul. Oxigenul atomic reacţionează uşor. Acizii şi bazele oxidante îl atacă.

Grafitul. C. W. Scheele (1778—1779) a arătat care este natura grafitului confundat pînă atunci cu molibdenita şi galena. Numele indică o substanţă care lasă urme pe hîrtie. M. Mackenzie (1800) a demonstrat că prin ardere produce aceeaşi cantitate de dioxid de carbon ca şi carbonul. J. J. Berzelius (1845) a arătat că grafitul este o stare alotropă a carbonului.

Se găseşte în cantităţi importante în Ceylon, Ural, Siberia, Bavaria, Boemia, Statele Unite (Tienderoga), Madagascar. Cea mai mare producţie o dau în ultimul timp Austria şi Coreea.

S-a admis că grafitul se formează prin descompunerea dioxidului de carbon de origine vulcanică. Studiul termodinamic al disocierii dioxidului de carbon arată că aceasta nu are loc la temperatura rocilor metamorfice. Ipoteza a doua se referă la transformarea cărbunilor sau petrolului sub acţiunea căldurii, presiunii şi a catalizatorilor.

Grafitul se extrage în exploatări miniere şi apoi se îmbogăţeşte prin flotaţie, utilizînd ca lichid apa, petrolul, uleiul de parafină etc.

Grafitul se formează din diamant la temperatură superioară. O serie de metale (Al, Ag, Mn, Ni, B, Si etc.) dizolvă la topire carbon şi la răcire se depune grafit cristalizat. Prin sublimarea oricărei varietăţi de carbon se formează grafit. O serie de carburi se descompun în cuptorul electric şi produc grafit. Vaporii hidrurilor de carbon (metan, acetilenă) se descompun termic în contact cu un suport (Ni, Cu redus) cu formare de grafit (M. Pirani şi W. Fehse — 1923). În ultimul timp se încearcă prepararea de monocristale de grafit (A. R. Ubbelohde, D. A. Young, A. W. Moore — 1962). Prepararea industrială se face plecînd de la cărbuni negrafitaţi (cocs de petrol) cărora li se adaugă un liant şi apoi sînt încălziţi la temperaturi ridicate (R. N. Hader, B. W. Gamson, B. L. Briley — 1954). Altă dată E. G. Acheson (1897) a utilizat antracitul.

Pentru necesităţile moderatorilor din pilele nucleare cu metal lichid, în schimbătoarele de căldură etc. este necesar grafit neporos. Pentru mărirea rezistenţei sale mecanice şi termice şi împiedicarea coroziunii, grafitul se impregnează cu anumite substanţe (carburi de siliciu etc.).

Grafitul se purifică prin tratare cu acizi minerali sau prin încălzire la temperaturi înalte (2000—3000°C).

Grafitul se prezintă ca o masă solzoasă, opacă, cenuşie. Rar se întîlneşte ca lamele hexagonale, care clivează după bază. Este unsuros la pipăit. Are luciu metalic. Lasă urme pe hîrtie. Se utilizează din secolul al XVI-lea la fabricarea creioanelor.

Structura grafitului a fost determinată în anul 1924 de O. Hassel şi H. Mark cu raze X şi a fost confirmată prin difracţie de electroni.

Atomii de carbon sînt dispuşi în planuri paralele în care formează o reţea hexagonală (fig. 210, Vol. I). Distanţa dintre doi atomi din plan este 1,445 Å şi distanţa dintre două planuri succesive este 3,35 Å.

În fiecare strat, fiecare atom de carbon este înconjurat de alţi trei atomi identici. După formarea unei legături σ între aceştia, fiecare atom de carbon mai are un electron. Aceştia se împerechează pentru a da legături π conjugate. Această structură este în rezonanţă cu altele care au un aranjament diferit al dublelor legături. Legăturile dintre atomii de carbon sînt echivalente şi au o lungime de 1,415 Å. Aceasta este puţin mai mare decît distanţa C—C în benzen, în care ordinul de legătură este 1,5. Ordinul de legătură în grafit este circa 1,33 (L. P a u l i n g).

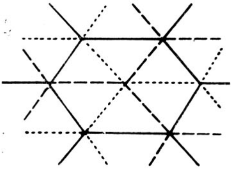


Fig. 239

Faptul că rezonanţa are loc între un număr mare de structuri limită, asigură o mobilitate mare a electronilor π, mult mai mare decît în legăturile π conjugate. Aceşti electroni nu mai aparţin anumitor atomi ci devin comuni atomilor dintr-un plan, formînd „un gaz de electroni" ca într-o reţea metalică. Diferenţa constă în faptul că o reţea metalică este tridimensională, pe cînd a grafitului este bidimensională. Această structură explică conductibilitatea electrică mare şi opacitatea grafitului.

Succesiunea planurilor este ABAB... Acesta este grafitul hexagonal de tip AB. Între planuri se manifestă forţe van der Waals. H. L i p s o n şi A. R. S t o k e s (1942) au descoperit cu ajutorul razelor X o formă romboedrică de grafit cu succesiunea straturilor ABCABC. O proiecţie a celor trei straturi succesive pe planul de bază se vede în fig. 239. Cu difracţie de electroni J. H o e r n i şi J. W e i g l e (1949) au descoperit linii ce corespund unei suprastructuri ortorombice.

În anul 1922 A. H. C o m p t o n a observat difuzia razelor X monocromatice cu scăderea frecvenţei pe un bloc de grafit.

Densitatea grafitului determinată din constante cristalografice este 2,262 g/cm^3. Densitatea determinată picnometric variază între 1,6 şi 2,37. Impregnarea determină creşterea densităţii. Duritatea grafitului policristalin este circa 1 în scara Mohs. În direcţia axei cristalografice c, duritatea este 6,5 şi perpendicular pe axa c este 0,5.

Coeficientul de frecare mic, uzura mică a pieselor de grafit, proprietăţile sale lubrifiante sînt legate de uşurinţa clivajului, micimea forţelor de legătură între straturi. Se pare că pe materialele frecate se depune un strat subţire de grafit care micşorează coeficientul de frecare.

Indicele de refracţie este maximum 2,15. Grafitul este cel mai bun conducător de electricitate dintre toate tipurile de carbon. Rezistivitatea este 0,4—22 · 10^{-4} Ω · cm. Fiind anizotrop, rezistivitatea electrică ca şi

alte proprietăți depind de direcție. Rezistivitatea electrică este mare pe o direcție paralelă cu axa cristalografică *c*. Pentru a explica conductibilitatea electrică și termică a grafitului s-a aplicat teoria benzilor de energie electrică. G. R. Hennig (1959) arată că în grafit există impurități de substituție, locuri goale în rețea, impurități interstițiale ordonate și dezordonate care modifică distribuția electronilor.

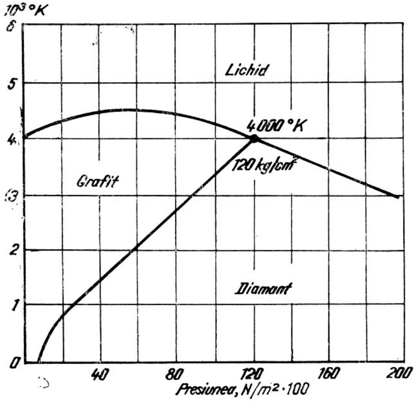


Fig. 240

Grafitul prezintă rezonanță electronică de spin datorită purtătorilor de sarcini mobile, electroni și goluri. Datorită puterii sale termoelectrice, grafitul servește la confecționarea termocuplurilor pentru temperaturi mari. Grafitul prezintă o susceptibilitate diamagnetică. Datorită anizotropiei, susceptibilitatea diamagnetică în planul straturilor este $\chi = 0{,}4 \cdot 10^{-6}$ și perpendicular pe ele $22{,}8 \cdot 10^{-6}$. Susceptibilitatea diamagnetică și variația cu temperatura se explică fie considerînd electronii ca un gaz de electroni asociat cu o rețea plană izotropă fie plecînd de la structura benzilor de energie electronică (J. W. Mc Clure — 1960).

Încă din anul 1910, W. Voigt a constatat anizotropia coeficientului de dilatare reticulară. Grafitul se dilată puternic în lungul axei *c* senare ($\lambda_c = 28{,}6 \cdot 10^{-6}$). Dilatarea paralelă la planurile grafitice este mică ($\lambda_a = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$). Conductibilitatea termică a grafitului se apropie de cea a oțelului. Și conductibilitatea termică prezintă anizotropie. Conductibilitatea termică este influențată de metodele de preparare, de gradul de grafitare etc. Topirea grafitului și a diamantului rezultă din fig. 240 (F. P. Bundy — 1963).

Punctul de topire nu se poate măsura exact deoarece grafitul sublimează la presiunea normală înainte de a se topi la circa 3500°C.

Grafitul utilizat în pilele nucleare se degradează, apar atomi interstițiali, goluri sau alte defecte create de neutroni sau de atomii de carbon deplasați, distanțele dintre straturi se schimbă, cristalele se deformează, conductibilitatea termică și electrică scad.

Grafitul devine un material abraziv şi dur, mai ales la temperatură joasă. Duritatea creşte cu iradierea. Căldura specifică creşte. Aceasta se explică prin deplasarea unor atomi între planurile hexagoanelor care au un grad de libertate de vibraţie în plus faţă de ceilalţi atomi.

Grafitul se utilizează pentru electrozi ai cuptoarelor electrice cu arc, pentru cuve electrolitice, electrozi pentru spectroscopie. La temperatură înaltă are conductibilitate termică şi electrică comparabile cu ale metalelor. Pentru aceste motive se utilizează în metalurgie, în schimbătoare de căldură. Grafitul este un bun lubrifiant. Grafitul de Bavaria şi Siberia serveşte la confecţionarea minelor de creion. În reactoare nucleare serveşte ca moderator, reflector, bare de control etc. În laborator serveşte ca nacele, creuzete etc.

Compuşii de inserţie ai grafitului. Datorită legăturilor slabe între planurile paralele ale grafitului, acestea se pot depărta pentru a se forma compuşi de inserţie. În cărbunele grafitat există spre deosebire de cel negrafitat multe planuri paralele şi se pot forma compuşi bine definiţi.

Între straturile de grafit se pot însera atomi, ioni şi molecule. Natura legăturii acestor compuşi lamelari se pare că depinde de volumul corpului înserat.

Elementele şi radicalii cu rază mică şi puternic electronegativi (F, O, OH) se pare că sînt legaţi covalent. Această legătură modifică culoarea şi reduce conductibilitatea electrică a grafitului fixînd electronii liberi. Atomii şi radicalii voluminoşi vin în contact cu straturile de grafit. Are loc o rezonanţă între diferitele legături ca în metale. Conductibilitatea electrică a grafitului creşte.

În compuşii grafitului cu elemente electropozitive, straturile sale acceptă electronii de valenţă ai metalului încărcîndu-se negativ. Conductibilitatea este de tip electric.

În compuşii grafitului cu elemente electronegative (Cl, Br), săruri ale grafitului sau cu molecule ($AlCl_3$, CrO_2Cl_2 etc.), straturile grafitului se încarcă pozitiv cedînd o parte din electronii lor liberi straturilor înserate. Conductibilitatea rezultă din transportul sarcinilor pozitive sau ale golurilor ca în semiconductorii de tip pozitiv.

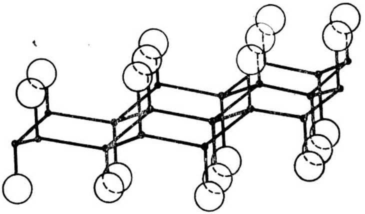


Fig. 241

În cazul fluorului se cunosc doi compuşi CF şi C_4F. Structura cristalină al unui strat de monofluorură de carbon este dată în fig. 241 (W. şi G. Rüdorff—1947). Distanţa dintre planurile de carbon este 6,6Å. Fiecare atom de carbon este legat prin 4 covalenţe. Legătura C—F este covalentă. Dispar din reţea electronii π şi deci dispare conductivitatea

electrică. Hexagoanele nu mai au o formă plană ci sînt plisate. Există un număr egal de atomi de carbon și de fluor.

La tratarea grafitului cu agenți oxidanți (acid cromic și permanganic, curent de ClO_2 etc.) se formează oxizi grafitici. Compoziția lor este neprecizată. Prezența oxigenului determină o creștere a distanței dintre straturi. C. Alexanian (1960) a propus formula $C_6O_4H_2$. C. Alexanian a observat în spectrul de absorbție în infraroșu al acizilor grafitici, benzi la 1710 cm^{-1} atribuite grupei $-COOH$ și la 3125 și 2940 cm^{-1} benzi atribuite grupelor OH combinate și o bandă la 1050 cm^{-1} atribuită vibrației de valență $-C-O-C-$. Au fost propuse structuri în care un atom de oxigen se leagă de doi atomi de carbon 1,2 sau 1,3 din același strat. Grupele $-OH$ se pot lega de un singur atom de carbon de o parte sau alta a stratului. Toate legăturile sînt covalente. R. E. Franklin (1953) a propus un model ionic în care un strat de hexagoane de carbon încărcat pozitiv să găsește între două straturi de oxigen sau OH încărcate negativ. Compușii de mai sus au proprietăți acide și oxidante. Grupele hidroxo pot fi esterificate și metilate. Oxizii grafitici nu conduc curentul electric.

Grafitul formează compuși de inserție cu metalele alcaline (K, Rb, Cs) de tipurile C_8M, $C_{24}M$, $C_{36}M$, $C_{48}M$, $C_{60}M$ (W. Rüdorff și E Schultze —1954). Legătura între metal și hexagoanele de carbon este ionică. Structura compușilor de inserție grafit-metal alcalin se observă din fig. 242. Alăturat sînt dați parametrii C, în Å.

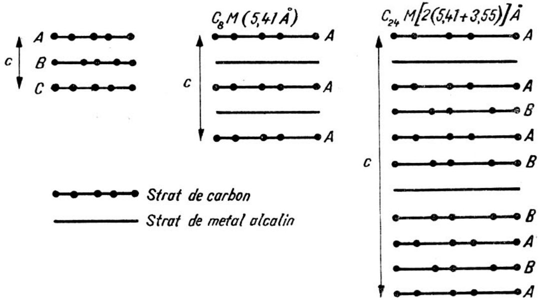


Fig. 242

Se observă că succesiunea straturilor în acești compuși este caracteristică pentru fiecare în parte. Analiza termică a compusului $C_{24}K$ nu pune în evidență un efect termic în vecinătatea punctului de topire al K. Deci este vorba de un compus de inserție.

Compușii de inserție grafit-metal alcalin sînt mai buni conducători de electricitate decît grafitul. Metalul alcalin cedează electroni benzii de conductibilitate și se mărește astfel numărul de purtători de sarcini. Căldura degajată la formarea acestor compuși se calculează din lucrul necesar pentru lărgirea straturilor și energia eliberată la formarea legăturilor C—M (R. Jetton—1960). Acești compuși reacționează cu hidrogenul :

$$4C_8K + 3/2\,H_2 = C_{32}K_4H_3$$

Se formează un amestec în care hidrogenul se găsește ca KH. Compușii grafitului cu metalele alcaline reacționează cu halogenii formînd amestecuri de grafit și halogenuri alcaline :

$$C_8K + 1/2X_2 = C_8KX$$

Stabilitatea compușilor de inserție cu metale alcaline crește cu masa atomică. Tratînd grafitul cu soluții de metale alcaline (M = Li, Na, K, Rb, Cs) sau alcalino-pămîntoase (M = Ca, Sr, Ba) în amoniac lichid, W. Rüdorff (1954—1956) a obținut compuși albastru închis, de formulă aproximativă $C_{12}M(NH_3)_2$.

În anul 1958, R. C. Asher și S. A. Wilson au obținut la 400°C compusul $C_{64}Na$ de culoare violet închis.

Se cunosc compuși de inserție ai grafitului cu clorul C_8Cl, cu bromul C_8Br, $C_{10}Br$, $C_{16}Br$, cu iodul C_8ICl, $C_{16}ICl$ etc.

Sărurile de grafit sînt compuși de inserție ai unor anioni (HF_2^-, ClO_4^-, HSO_4^-, $HSeO_4^{2-}$, NO_3^-, CF_3COO^-) între straturile de grafit. Variația potențialului de electrod (fig. 243) în timpul oxidării anodice a grafitului pirolitic, scoate în evidență existența sulfaților (L. C. F. Bluckman, J. F. Matheus, A. R. Ubbelohde—1960). Pe baza unor reacții de reducere s-a dat formula $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$. Prin descompuneri termice G. Hennig (1951) a pus în evidență compusul $C_n^+HSO_4^- \cdot 4H_2SO_4$.

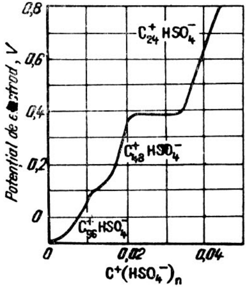


Fig. 243

Grafitul formează compuși de inserție cu o serie de molecule neutre : cloruri metalice, sulfuri și oxizi metalici (W. Rudorff —1963). În cazul inserției triclorurii de aluminiu se cunosc compuși în care un strat de triclorură de aluminiu corespunde la unul, două sau patru straturi de grafit (fig. 244).

Un alt exemplu este compusul ternar format din grafit, clor și triclorură de aluminiu. Formula acestuia se poate scrie :

$$C_mCl_n\,(AlCl_3)_p\ ; \qquad C_m^{x+}(AlCl_4)_x^-\ Cl_{n-x}\,(AlCl_3)_{p-x}$$

În cele mai multe cazuri procesul de ionizare este fracționar.

Structuri asemănătoare s-au propus şi pentru compuşii grafitului cu triclorura de fier. S-au obţinut compuşi de inserţie cu $GaCl_3$, $InCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, CrO_2Cl_2, CrO_2F_2, UO_2Cl_2 etc.

Cărbunii naturali şi artificiali. Cărbunii naturali provin din fosilizarea vegetalelor. Cu cît sînt mai vechi cu atît conţin mai

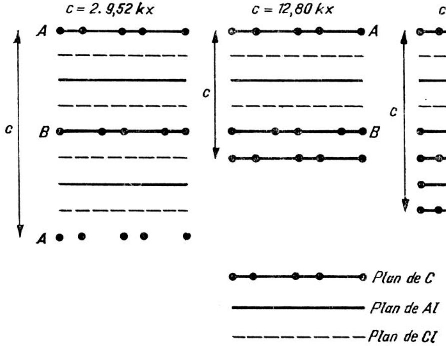


Fig. 244

Tabelul 117. **Compoziţia procentuală a cărbunilor naturali**

Elementul	Lemn	Turbă	Lignit	Huilă	Antracit
C	50	55—60	60—70	75—90	90—95
H	6	5,5—6,5	5—6	4,5—5,5	2—3
O	44	30—40	20—30	5—15	2—3
N	0,3	1—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,1—0,5
Puterea calorifică, kcal/kg	4000	5000—6000	6000—7000	7000—8000	8000—9000
Cenuşă	0,5	0,5	5—15	2—20	2
Apă	30—50	75—80	40	2—4	2
Epoca de formare	—	Actuală	Terţiar	Carbonifer	Carbonifer

mult carbon. Prin ardere, cărbunii naturali lasă cenuşă. Făcînd abstracţie de cenuşă, cărbunii naturali au compoziţia dată în tabelul 117.

T u r b a este primul produs de fosilizare a plantelor de origine palustră. Se formează şi astăzi pe fundul bălţilor. Turba este un combustibil sărac.

L i g n i t u l este un combustibil mai bun dacă conţine puţină cenuşă, sulf şi umiditate. Procesul de degradare al celulozei lemnului este avansat.

Există ligniți bruni și ligniți bituminoși din care se extrage parafina, în primul rînd. Lignitul conține azot. Produșii săi de distilare uscată au reacție acidă.

H u i l a este cel mai important combustibil. Prin distilare uscată dă produși cu reacție alcalină (amoniac). Huilele se clasifică în huile slabe, grase, de gaz etc. La rîndul lor acestea se clasifică după lungimea flăcării în huile cu flacără scurtă sau lungă. Flacăra este dată de produșii gazoși. Prin distilarea uscată a huilei se obține gaz de iluminat, ape amoniacale, gudron și cocs. Mari zăcăminte de huile se găsesc în Statele Unite, Anglia, R. F. a Germaniei, U. R. S. S., Polonia, Franța, Belgia.

A n t r a c i t u l este cărbunele natural cel mai bogat în carbon. Are culoare neagră sau cenușie și putere calorifică mare. Este sărac în substanțe volatile. Se găsește în Anglia și Statele Unite. În antraciți trebuie să existe grafit liber și mai ales compuși aromatici cu nuclee hexagonale condensate.

C ă r b u n e l e n e g r u. Pe cale artificială se obțin prin diferite metode diferite varietăți de cărbune. Acestea se deosebesc după metodele de preparare și după natura materiei prime din care provin.

Procedeul cu tunel (Channel process) constă în arderea incompletă a metanului mai ales și turtirea flăcării pe un cilindru de oțel răcit interior care se mișcă peste flacără. Un dispozitiv degajă cărbunele de pe cilindru.

Procedeul cu cuptor (furnance process) constă în injectarea tangențială și arderea incompletă cu flacără turbulentă a unui amestec de aer și hidrocarburi într-un cuptor construit din materiale refractare. Cuptorul are temperatura de 1300—1450°C.

Procedeul termic (thermal process) constă în disocierea termică fără combustie a unor hidrocarburi în cuptoare alternative în prealabil încălzite la 900—1400°C, prin arderea unui gaz (hidrogen).

N e g r u l d e f u m, f u n i n g i n e a se obține prin descompunerea termică în fază gazoasă sau prin ardere cu cantități insuficiente de aer a unor substanțe organice volatile.

Ca substanțe organice se utilizează gudroanele, naftalina, motorina, acetilena, metanul. Negrul de fum se depune în canalele prin care trec gazele.

Negrul de fum servește la fabricarea cernelii de tipar, a vopselelor, a anvelopelor și a camerelor de automobil (care conțin circa 30 %C). Negrul de fum nu este cărbune curat ci conține componente volatile sau legate chimic de particulele de cărbune.

C ă r b u n e l e d e l e m n, mangalul, se obține prin descompunerea termică a lemnului, în absența aerului, la temperatură joasă. Pentru a nu se piede produsele volatile, astăzi se face distilarea uscată a lemnelor în retorte care permit prinderea acestor produse (amestec gazos de CO_2, CO, CH_4 și H_2; alcool metilic, acid acetic, gudroane de lemn). Proprietățile sale depind de speciile de lemn și de temperatura de distilare.

Este un material poros (d = 1,45—1,55) în care se observă structura lemnului. Se purifică prin tratare cu acid clorhidric. Datorită porozității

sale se utilizează ca absorbant la fracţionarea amestecurilor de gaze (separarea gazelor rare, separarea dizolvanţilor volatili etc.).

Cărbunele de lemn se mai întrebuinţează în metalurgie la obţinerea metalelor din oxizi, la fabricarea fontei şi oţelului, la rafinarea cuprului,

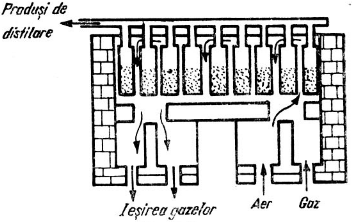


Fig. 245

la îndepărtarea fuzelului din alcool, la fabricarea pulberii negre şi în scopuri medicinale.

C o c s u l este un produs solid care rămîne la distilarea uscată a huilei în retorte în absenţa aerului. Cocsul de gaz se obţine la fabricarea gazului de iluminat şi cocsul metalurgic se obţine în cocserii.

Instalaţia pentru fabricarea cocsului cu captarea produşilor de distilare a huilei este dată în fig. 245.

Cocsul de gaz este spongios şi bogat în cenuşă. Se utilizează drept combustibil în uzine mici, locuinţe şi pentru obţinerea gazului de generator şi a gazului de apă.

Cocsul metalurgic, este mai compact, mai dur, infuzibil şi conţine mai puţină cenuşă decît celălalt cocs. Cocsul conţine în medie, după scăderea cenuşii : 95% C, 1H%, 3% O şi 0,5—1% N. Are punctul de aprindere 700°C. Puterea calorifică este 700—800 kcal/kg. Se utilizează în metalurgie pentru obţinerea fierului, în cuptoare înalte. Cocsul de petrol este mult mai pur.

C ă r b u n e l e d e r e t o r t ă se obţine prin descompunerea termică a unor combinaţii organice volatile (hidrocarburi aromatice din gudroane) pe suprafaţa puternic încălzită (1500°C) a retortelor în care se distilă cărbunii la fabricarea gazului de iluminat. Cărbunele de retortă este mult mai dur decît grafitul şi conduce curentul electric. Este un compus compact (d = 1,9—2,0). Se utilizează ca electrod de arc, şi pentru elementele galvanice.

Electrozii de cărbune se fabrică din cărbuni săraci în cenuşă şi substanţe volatile (cocs de petrol, unele specii de antracit). După pulverizare se adaugă un liant (gudron, smoală de petrol), se presează în forme şi se încălzeşte cîteva zile la 1400—1600°C în cuptoare încălzite cu gaz. Elec-

trozii de cărbune se utilizează în industria chimică (clor, sodă, carbură de calciu), în metalurgie (aluminiu, fero-siliciu, cuptoare metalurgice) şi în electrotehnică (pile, lămpi cu arc).

C ă r b u n e l e d e o a s e se obţine din oase degresate prin încălzire în cazane închise sau distilare în baterii de retorte orizontale sau verticale. Prin primul procedeu se obţine un produs bogat în carbon cu putere decolorantă mare. Al doilea procedeu permite să se culeagă produsele care distilă (NH_3, CO_2, $(CN)_2$ baze piridinice, gudron).

Cărbunele de oase conţine circa 75—80% fosfat tricalcic, 6—10% carbonat de calciu, 1% fosfat şi carbonat de magneziu, 1—2% dioxid de siliciu, 0,1—0,3% oxid de fier, 2—8% apă şi 7—10% carbon.

Cărbunele de oase este mai poros decît cel de lemn şi se utilizează la îndepărtarea carbonaţilor şi a impurităţilor din soluţii, la purificarea siropului de zahăr şi a uleiurilor vegetale etc. Cărbunele de oase se mai utilizează drept colorant negru pentru cremă de ghete, piele, vopsele de pictură etc.

C ă r b u n e l e a c t i v. C. W. S c h e e l e (1777) a descoperit proprietatea cărbunelui de lemn de a absorbi gazele. Cărbunele de oase şi negrul animal au fost utilizaţi pentru decolorarea soluţiilor. Astăzi se folosesc cărbuni obţinuţi mai ales din esenţe tari de lemn (coji de sîmburi de fructe, mai ales de nucă de cocos). Prepararea cărbunilor activi se poate face prin două procedee.

1) Procedeul cu diclorură de zinc. Se carbonizează în retorte resturi vegetale impregnate cu diclorură de zinc. Diclorura de zinc sau alte substanţe (acid fosforic, săuri de amoniu, lapte de var etc.) împiedică aglomerarea. Substanţele care au servit la impregnare se volatilizează în procesul carbonizării sau se spală cu acizi diluaţi. Se obţine cărbune foarte fin divizat.

2) Procedeul de activare cu gaze. Se carbonizează resturile vegetale într-un cuptor şi în altă parte a aceluiaşi cuptor se tratează cărbunele la o temperatură de 800—1200°C cu gaz ca : oxigenul, dioxidul de carbon, vapori de apă, hidrogen sulfurat, clor etc. Aceste gaze reacţionează mai ales cu grupele de atomi din jurul cristalitelor şi sapă în particulele de cărbune canale înguste sau pori adînci. Cărbunele astfel rezultat capătă o suprafaţă interioară enormă (circa 300—1000 m^2 pentru un gram de cărbune).

Cînd substanţa adsorbită are o temperatură critică mult mai mare decît temperatura la care se lucrează, se produce o lichefiere a substanţei în porii cărbunelui (condensare capilară) şi cantitate de substanţă fixată pe cărbune creşte brusc.

Dintr-un amestec de gaze sau vapori, cărbunele activ reţine cantităţi mai mari din substanţe cu masă moleculară mai mare.

Cărbunii activi se mai utilizează în măştile de gaze (nu reţin oxidul de carbon şi acidul cianhidric), la separarea gazelor aerogene şi drept catalizator nespecific în reacţiile între gaze.

N e g r u l a n i m a l se obţine prin încălzirea sîngelui sau a altor resturi animale cu carbonat de potasiu în absenţa aerului şi spălare ulterioară. Se utilizează în cazul intoxicaţiilor şi a fermentaţiei intestinale.

Structura cărbunilor negrii. Spectrele de interferenţă a razelor X arată că structura cărbunilor negrii este de acelaşi tip cu structura grafitului. Cărbunii obţinuţi prin piroliza unor compuşi organici sînt formaţi din foiţe compuse din cîteva sute de cicluri hexagonale îngrămădite dezordonat cu straturi deplasate unele faţă de altele sau cu hexagoane rotite unele faţă de altele, cu dimensiuni de circa 20—40 Å (structură turbostatică). Aceste cristale mici se numesc cristalite. H. L. R i l e y (1937) a arătat că dimensiunile planurilor cresc cu temperatura. Cristalitele cresc prin adăugare laterală de atomi de carbon. La temperatură joasă există un număr mare de grupe marginale de hidrocarburi şi grupe acide legate covalent de atomii marginali ai hexagoanelor. Cînd se ridică temperatura, grupele marginale se elimină ca dioxid de carbon, hidrogen, metan etc. şi au loc totodată rearanjări în care alţi atomi de carbon se adaugă ciclurilor hexagonale. Proprietăţile acestor cărbuni (densitate, conductivitate, reactivitate chimică etc.) depind nu numai de temperatura de piroliză, ci şi de impurităţi şi de substanţele iniţiale, de condiţiile de piroliză (timp, cracare, precedată de topire sau nu, pereţi etc.)

Introducerea unor atomi străini în cărbune (dopajul) modifică distribuţia electronică a cărbunelui iniţial, influenţează procesul de grafitare prin cataliză şi starea suprafeţei solidului. Fără îndoială că aceste procese au repercusiuni asupra proprietăţilor carbonului.

Grafiţii artificiali. Piroliza unor substanţe organice în atmosferă inertă cu eliminarea atomilor uşori de hidrogen şi transformarea într-un produs cu minimum 95% C(cocs) se numeşte *carbonizare* sau *cocsificare.* Aceasta are loc sub 1000°C. Transformarea cocsului în grafit între 1000 şi 3000°C se numeşte *grafitare.*

R. W. B u n s e n (1842) a preparat primii cărbuni aglomeraţi. Grafitarea a fost descoperită de A. G i r a r d şi C h. S t r e e t (1893) şi de E. G. A c h e s o n (1895). Grafitul artificial se obţine prin mai multe etape. Cocsul de huilă, petrol sau gudron este sfărîmat, amestecat cu un liant şi turnat în forme sub presiune înaltă. Blocurile sînt încălzite în cuptoare cu gaz sau electrice între 900 şi 1200°C. Liantul se carbonizează şi piesele devin rigide şi conductibile. Grafitarea se obţine după acoperirea cu un material calorifug (cocs de petrol, cărbune de lemn) şi încălzire cu un curent electric intens la o temperatură de peste 2000°C. Introducerea silicei în produşii de grafitat (procedeul E. G. Acheson) grăbeşte procesul. Silicea este redusă de carbon :

$$SiO_2 + C = Si + 2CO$$

Siliciul reacţionează cu carbonul şi formează carborund :

$$Si + C_{amorf} = SiC$$

Carborundul se disociază la peste 2200°C şi dă grafit şi siliciu care se vaporizează şi reformează carborundul într-o zonă mai rece a masei. Siliciul are rolul unui catalizator de mineralizare. La răcire se observă în centru grafit, apoi carborund şi la exterior siliciu. Impurităţile introduse de silice dispar între 2300 şi 2700°C.

Grafitul artificial nu are perfecţiunea celui natural. El constă din particule legate printr-o fază mai mult sau mai puţin amorfă care provine din liant. Grafitul artificial prezintă conductibilitate electrică şi termică mare şi rezistenţă chimică ceea ce determină utilizarea lui ca electrozi, creuzete rezistente la încălzire, schimbătoare de căldură.

Grafiţii nucleari servesc ca moderatori şi reflectori de neutroni. Aceştia trebuie să fie foarte puri.

Proprietăţi chimice. Diamantul care este mai compact este mai puţin activ decît grafitul şi acesta mai puţin activ decît cărbunii pulverulenţi numiţi amorfi. Diferenţele însă sînt mici.

Datorită poziţiei sale în sistemul periodic şi structurii sale electronice, carbonul este destul de inert. Reacţiile sale au loc la temperatură înaltă. Carbonul este reducător:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \qquad \Delta H = -40{,}79 \text{ kcal}$$

Arderea grafitului este un proces exoterm:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94{,}03 \text{ kcal/mol}$$

Carbonul se combină cu hidrogenul obţinîndu-se acetilenă în arcul electric format între doi electrozi de cărbune plasaţi într-o atmosferă de hidrogen (M. B e r t h e l o t):

$$2C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2 \qquad \Delta H = 54 \text{ kcal}$$

Acetilena este instabilă. La circa 800°C se descompune spontan în negru de acetilenă.

La circa 1200°C hidrogenul reacţionează cu cărbunele de zahăr formîndu-se metan în concentraţie corespunzătoare echilibrului:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 \qquad \Delta H = -20 \text{ kcal}$$

Concentraţia în metan la echilibru creşte cu scăderea temperaturii. La temperaturi mai înalte se formează puţină etilenă şi acetilenă pentru ca apoi să se reediteze reacţia M. Berthelot. Pînă la 2000°C şi 200 atm nu se formează alte hidruri saturate în afară de metan. Peste 2000°C apar radicali CH_3, CH_2, CH, H şi acetilenă.

Catalizatorii scad temperatura de reacţie şi măresc randamentul. Astfel încălzind hidrogen cu cărbune amestecat cu nichel redus la 500°C se obţine 50% metan în amestecul final.

Hidrogenarea huilei (procesul F. Bergius) şi mai ales a ligniţilor a căpătat astăzi o importanţă considerabilă.

În prima fază, lignitul sfărîmat este amestecat cu un catalizator, impregnat cu ulei greu, comprimat într-un turn de reacţie şi supus acţiunii

hidrogenului la 400°C şi 250 atm. Distilarea produsului de reacţie, la 170°C dă puţină benzină, între 170 şi 325°C uleiuri medii şi peste 325°C uleiuri grele. În a doua fază uleiurile grele reintră în circulaţie cu o nouă cantitate de lignit şi uleiurile medii sînt tratate cu hidrogen în fază gazoasă aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune ca în prima fază.
Distilarea produsului pînă la 170°C dă o fracţiune gazoasă de benzină (metan, etan, propan, butan) şi un reziduu de uleiuri medii care se recirculă. O tonă de lignit dă circa 0,6 t de benzină. Fluorul reacţionează cu cărbunele amorf la temperatura obişnuită cu incandescenţă :

$$C + 2F_2 = CF_4 \qquad \Delta H = -163 \text{ kcal}$$

Se formează şi cantităţi mici din alte fluoruri, de exemplu C_2F_6. Grafitul dă această reacţie la circa 500°C. Diamantul nu reacţionează. Clorul formează numai la temperatura arcului electric între doi electrozi de carbon, hexaclorohexan şi hexaclorbenzen. Analog reacţionează bromul şi iodul.
Carbonul reacţionează cu sulful formînd disulfura de carbon. Azotul reacţionează cu carbonul, cu randament mic formînd dician :

$$2C + N_2 \rightleftarrows C_2N_2 \qquad \Delta H = 73 \text{ kcal}$$

Constanta de echilibru este $2{,}7\cdot10^{-52}$ la 300°K şi $8{,}7\cdot10^{-4}$ la 3000°K.
Carbonul posedă proprietăţi reducătoare datorită căldurii mari de combustie degajate. Dacă reacţia are loc în exces de carbon sub temperatura de 400°C se obţine CO_2, peste temperatura de 1000°C se obţine CO şi intermediar un amestec.
Reducerea apei cu formarea gazului de apă este o reacţie de importanţă industrială :

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad \Delta H = 31 \text{ kcal}$$

Pentru realizarea acesteia se trece un curent de vapori de apă peste cocs la temperatura de cel puţin 1000°C. Gazele de apă se utilizează drept combustibil sau la obţinerea gazelor de sinteză (NH_3, CH_3 OH). Reacţia fiind endotermă, oxidul de carbon se disociază cînd scade temperatura dacă nu se dă sistemului căldură din exterior :

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad \Delta H = -42 \text{ kcal}$$

În consecinţă rezultă echilibrul :

$$C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H = 20 \text{ kcal}$$

Chiar peste 1000°C, gazul de apă conţine puţin dioxid de carbon. Compoziţia sa medie este : 50% H_2, 40% CO, 5% CO_2, 4—5% N_2 şi puţin CH_4. Are o putere calorifică de circa 3000 kcal/m³.
Pentru a compensa scăderea temperaturii se cuplează reacţia de mai sus cu cea de ardere a carbonului în aer care este puternic exotermă prin introducerea periodică a aerului în cuptor.
Gazul de apă şi gazul de aer produse alternativ pot fi culese separat sau amestecat, obţinîndu-se gazul mixt de compoziţie medie : 50%N,

30% CO, 15% H_2, 5% CO_2. Gazul mixt se obține introducînd în cuptor un amestec de aer și vapori de apă în proporție calculată, peste cocs.

Carbonul reduce în absența oxigenului toți oxizii metalici la temperaturi mai mult sau mai puțin înalte. Metalele prețioase, plumbul, cuprul se reduc total la circa 600°C și se formează CO_2. Oxizii FeO, ZnO, MnO care sînt mai stabili se reduc între 1000 și 1500°C formînd CO conform echilibrului :

$$MO + C \rightleftarrows M + CO$$

Oxizii metalelor foarte oxidabile (Al, Ca, Mg. . .) se reduc numai în cuptorul electric și metalul eliberat reacționează cu carbonul în exces formînd o carbură (CaC_2, Al_4C_2 etc.). Lucrînd în vid și condensînd metalul pe un perete rece se obține metal pur. Oxizii metalelor alcaline nu pot fi reduși.

Carbonul reduce ușor oxiacizii și sărurile lor la temperaturi mai mult sau mai puțin înalte. Acidul azotic este redus la temperatura obișnuită, acidul sulfuric înainte de fierbere, acidul metafosforic la circa 1000°C.

Azotații, clorații și perclorații dau o reacție explozivă, fosfații, carbonații și arsenații sînt reduși la peste 1000°C.

Reacția carbonului cu metalele. Carburi. Carbonul se combină cu metalele în cuptorul electric formînd carburi. Carburile se mai pot obține prin reducerea oxizilor metalelor cu cărbune. Altă metodă

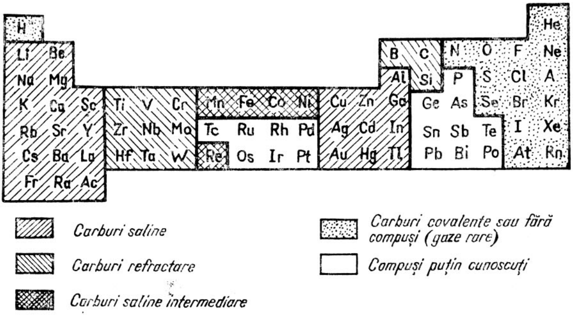


Fig. 246

constă în încălzirea metalului în prezența unor hidrocarburi potrivite sau trecînd acetilena printr-o soluție a unei sări metalice (cu soluție amoniacală a sărurilor ionilor Cu^+, Ag^+, Au^+ se obține : Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2 sau cu o soluție de petrol a R_2Zn, R_2Cd (se obține ZnC_2, CdC_2). Clasificarea carburilor se observă din fig. 246.

Carburile refractare se mai numesc interstițiale.

Carburi saline. Metalele electropozitive formează carburi ionice. Acestea sînt substanțe cristaline, incolore. Au puncte de topire destul de ridicate, nu conduc curentul și sînt descompuse de apă cu formarea unor hidrocarburi. Carburile ionice conțin anionii C^{4-}, C_2^{2-}, și C_3^{4-}. Unele carburi ionice (Be_2C și Al_4C_3) care conțin C^{4-} dau prin reacție cu apa, metan:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$

$$C^{4-} + 4H_2O = CH_4 + 4OH^-$$

Un număr mare de carburi (Na_2C_2, K_2C_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, Cu_2C_2, Ag_2C_2) reacționează cu apa formînd acetilenă (acetiluri). Aceste carburi conțin ionul acetilură C_2^{2-} care reacționează instantaneu cu apa:

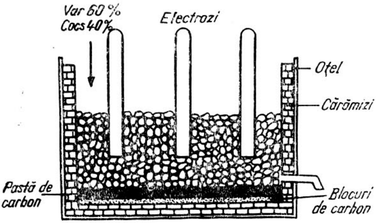
$$^-:C \equiv C:^- + 2H_2O = HC \equiv CH + 2HO^-$$

Carbura de calciu (carbidul) se obține în cantități mari (T. Mukaibo și Y. Yamanoka—1954) din var nestins și cărbune de lemn sau cocs în cuptoare electrice la 2500°C între electrozi uriași de cărbune (fig. 247).

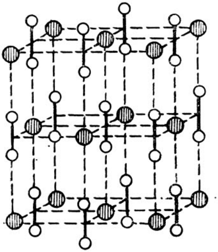
$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

$$CO + 3C = CaC_2 + CO \qquad \Delta H = 112 \text{ kcal/mol}$$

Carbura de calciu cristalizează în sistemul pătratic. Ionii C_2^{2-} ocupă centrul celulei și mijlocul tuturor laturilor, iar ionii de calciu ocupă vîrfurile și



Fip. 247


Fig. 248

mijlocul tuturor fețelor, analog unei rețele de clorură de sodiu (fig. 248). Carburile lantanidelor (LaC_2, CeC_2, PrC_2, NdC_2), carburile, UC_2, ThC_2 conțin ioni C_2^{2-} însă formează prin descompunere cu apa acetilenă și alți produși de hidrogenare ai acesteia în etilenă, etan, metan și alte hidrocarburi. Metalele respective în stare de valență doi apar după reacție cu apa

ca hidroxizi în stări de oxidare trei sau patru. Din reacţie apar deci atomi de hidrogen care hidrogenează parţial acetilena.

Prin difracţie de electroni (M. A t o j i—1961) s-a dovedit că o serie de carburi (YC_2, LaC_2, TbC_2, YbC_2, LuC_2, UC_2, Ce_2C_3, Pr_2C_3, Tb_2C_3) conţin atomi metalici în stare trivalentă şi distanţe C—C de 1,28—1,30 Å pentru compuşii lantanidelor şi 1,34 Å pentru UC_2. Aceste date ca şi alte detalii arată că metalul pierde încă un electron care se plasează pe un orbital de antilegătură a ionului C_2^{2-} şi contribuie la lungirea distanţei C—C (în CaC_2 distanţa C—C este 1,19 Å.) Reacţiile de hidroliză susţin faptul că în reţea nu există ioni simpli C_2^{2-} deoarece nu rezultă numai acetilenă.

În carbura de magneziu Mg_2C_3 există probabil ionul C_3^{4-} deoarece la hidroliză formează propină ($H_3C—C \equiv CH$).

Carbura de fier sau cementita Fe_3C ca şi cele similare de nichel şi mangan reacţionează cu apa, deşi atomii de carbon se găsesc în reţea ca unităţi izolate, sînt dure şi puţin fuzibile. Aceste carburi sînt intermediare între cele ionice şi interstiţiale.

C a r b u r i i n t e r s t i ţ i a l e. Carburile interstiţiale numite şi carburi refractare (cele de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) au puncte de topire foarte ridicate, duritate foarte mare, uneori 9—10 în scara Mohs, conductibilitate electrică metalică şi nu sînt atacate de apă şi acizi. În aceste carburi atomii de carbon ocupă golurile octaedrice ale unei reţele compacte de atomi metalici. Structura reţelei metalice nu este prea mult deranjată prin inserţia atomilor mici de carbon în interstiţiile reţelei metalice. În acelaşi timp carbonul stabilizează reţeaua şi îi măreşte duritatea şi punctul de topire. Pentru a rezulta goluri în care pot intra atomii de carbon este necesar ca atomii metalici să aibă raza mai mare de 1,3 Å.

Metalele crom, fier, mangan, nichel, cobalt au raze mai mici şi de aceea nu formează carburi interstiţiale tipice. Reţelele metalice respective sînt puternic deformate, atomii de carbon interacţionează întrei ei. Reţelele acestor carburi pot fi descrise ca reţele ale metalelor respective foarte deformate, printre atomii cărora sînt dispuse lanţuri de atomi de carbon. În consecinţă aceste carburi sînt intermediare între cele ionice şi interstiţiale.

Carburile de wolfram WC şi tantal TaC se utilizează la instrumentele de tăiat. Pentru aceasta se transformă în pulbere, se amestecă cu o pulbere de fier, mangan sau cobalt şi se sinterizează.

Soluţiile solide interstiţiale de carbon în fier stau la baza fabricării oţelului. Unele metale tranziţionale formează o serie de faze cu compoziţii mai complicate ($Cr_{23}C_6$, $Mn_{23}C_6$, $Cr_{21}W_2C_6$ etc.).

C a r b u r i c o v a l e n t e. Siliciul şi borul au aproximativ acelaşi volum atomic şi electronegativitate ca şi carbonul, deci formează carburi tipic covalente. Structura carburii de siliciu (carborund) care cristalizează în trei modificaţii toate tridimensionale constă din atomi de siliciu şi de carbon înconjuraţi tetraedric fiecare de atomi de celălalt fel. Carborundul

este un material foarte dur, infuzibil și stabil din punct de vedere chimic. Se utilizează ca abraziv. Carbura de bor B_4C are o structură puțin comună. Este dură, infuzibilă și stabilă la acțiunea reactivilor chimici.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU HIDROGENUL

Deși combinarea carbonului cu hidrogenul are loc foarte greu, se cunoaște totuși un mare număr de compuși hidrogenați ai carbonului, al căror studiu face obiectul chimiei organice.

Hidrurile de carbon sînt combinații covalente. Carbonul posedă patru electroni în stratul de valență și formează patru legături în majoritatea combinațiilor sale cu alte elemente (A. K e k u l é—1858). Legăturile carbonului cu celelalte elemente nu se fac prin intermediul orbitalilor puri $2s$, $2p$, ci prin intermediul unor orbitali hibrizi tetraedrici (hibridizare tetraedrică sp^3). Orbitalii hibrizi tetraedrici sînt echivalenți din punct de vedere energetic și sînt dirijați spre vîrfurile unui tetraedru din punct de vedere geometric. În consecință unghiurile dintre două legături ale carbonului sînt de 109°28′ ca și în diamant. Din cauza simetriei, momentul electric al moleculei este zero dacă toți cei patru atomi monovalenți de care se leagă carbonul sînt identici.

Hidrurile de carbon saturate nu au un caracter acid, adică nu au tendință de a elimina protoni. Tendința de a ceda protoni crește într-o perioadă a sistemului periodic de la grupa a IV-a la a VII-a. Astfel în șirul :

$$\begin{array}{cccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \mathrm{H{:}C{:}H} & \mathrm{{:}N{:}H} & \mathrm{{:}O{:}H} & \mathrm{{:}F{:}H} \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \mathrm{H} & \mathrm{H} & & \end{array}$$

acidul fluorhidric cedează ușor un proton apei și formează ușor ioni F^- și H_3O^+. Apa cedează mai greu protoni altor molecule formînd ionii HO^- și H_3O^+. Acest lucru este arătat și de constanta de echilibru foarte mică. Amoniacul și metanul nu cedează protoni.

Ionii F^- și HO^- sînt stabili în apă, pe cînd ionii NH_2^- (din $NaNH_2$) și CH_3^- (din ($NaCH_3$) se combină cu ionii de hidrogen din apă formînd NH_3 și CH_4, ceea ce arată că ei corespund unor acizi foarte slabi. Combinațiile de mai sus sînt izoelectronice deoarece conțin același număr de electroni în molecula lor. Sarcina nucleară pozitivă a atomului central crește de la stînga la dreapta. Atracția electronilor și respingerea protonilor crește de la stînga la dreapta.

Proprietățile acide și bazice ale unor combinații se pot explica prin prezența în molecula acestora a unor dublete neparticipante, capabile să formeze legături coordinative. Hidrurile de carbon nu posedă dublete neparticipante deci sînt neutre. Caracterul neutru decurge și din poziția carbonului la mijlocul sistemului periodic, între elementele electropozitive și electronegative. Tendința de a forma covalențe și caracterul

neutru permite atomilor de carbon să se lege între ei pentru a forma catene de o mare varietate. Stabilitatea mare și reactivitatea mică a hidrurilor de carbon nu se datoresc unor energii de formare mari, ci inerției covalențelor carbonului. Inerția legăturilor carbonului se datorește energiei de activare mari, necesară spre a o desface. Chiar compușii endotermi ca benzenul nu au nici o tendință de a se disocia în elemente.

Hidrurile de carbon se clasifică astfel : 1) hidruri alifatice saturate sau nesaturate formate din lanțuri de carbon deschise ; 2) hidruri ciclice saturate sau nesaturate și 3) hidruri aromatice sau benzenice. Aceste hidruri se prepară unele din altele prin metode tipice de chimie organică. Metanul și acetilena se prepară prin metode net minerale.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU HALOGENII

Culoarea, punctele de fierbere și de topire ale halogenurilor carbonului cresc o dată cu masa moleculară (tabelul 118). Dintre halogeni numai fluorul se combină direct cu carbonul.

Tabelul 118. **Proprietăți fizice ale halogenurilor carbonului**

Compusul	Starea de agregare	Energia de legătură kcal	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C
CF_4	gaz	116	−184	−128
CCl_4	lichid	81	− 23	77
CBr_4	solid	58	90	189
CI_4	solid	51	171 (desc.)	90 (subl.)

Stabilitatea termică și fotochimică descrește cu creșterea masei moleculare în corelație cu descreșterea energiilor de legătură.

Tetrafluorura de carbon. Tetrafluorura de carbon a fost obținută în stare pură de P. Lebeau și A. Damiens (1926) din amestecul gazoso bținut la anodul de grafit cu ocazia electrolizei unei topituri de KHF_2 și BeF_2. Se prepară prin acțiunea fluorului asupra carbonului. Prin acțiunea fluorului asupra metanului rezultă tetrafluorura de carbon

$$CH_4 + 4F_2 = CF_4 + 4HF \qquad \Delta H = -218{,}3 \text{ kcal/mol}$$

Tetrafluorura de carbon este un gaz la temperatura obișnuită. Este puțin solubilă în apă, și insolubilă în dizolvanții organici obișnuiți. Tetrafluorura de carbon este stabilă la temperatură înaltă și inertă chimic. Reacționează cu sodiul la 500°C. Este indiferentă față de fosfor, arsen, sulf, selen etc. Inerția tetrafluorurii de carbon se explică prin faptul că este coordinativ saturată adică nu are orbitali liberi prin care un reactant să se lege de carbon.

În afară de tetrafluorură se mai cunosc și alte combinații: C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10} etc. care se obțin prin descompunerea tetrafluorurii de carbon între electrozi de cărbune. Tetrafluoretilena C_2F_4 (teflonul) se polimerizează sub presiune și dă naștere unor materiale plastice importante.

Încălzind grafit sau cărbune microcristalin la 280—450°C și sub presiune redusă (25 mm Hg) în curent de fluor se obține $(CF)_n$ un compus alb de inserție. Fluorurile de grafit se descompun cu explozie dînd fluoruri gazoase (CF_4, C_2F_6, C_2F_4) și cărbune fin dizolvat.

Prin tratarea hidrurilor carbonului cu fluor sau CoF_3 sau prin reacția derivaților clorurați ai hidrurilor carbonului cu HF, SbF_5, $SbCl_2F_3$ (agenții fluoruranți), se obțin compuși numiți freoni sau frigeni. Este vorba de clorofluoro-combinații care se folosesc în instalații pentru temperaturi joase sau ca dizolvanți. Freonul 12 (CF_2Cl_2) este un gaz care nu se aprinde și nu explodează.

Se cunoaște un număr mare de compuși micști în care intervin doi halogeni: CCl_3F, CCl_2F_2, $CClF_3$, CF_3Br, C_2F_3Cl, $C_2F_2Cl_2$, CF_3I etc.

Radicalul trifluormetil. Se obține prin reacția Haszeldine (1953):

$$F_3C-CO_2Ag + I_2 = ICF_3 + AgI + CO_2$$

Trifluoroiodo-metanul reacționează cu compușii organo-metalici:

$$2IF_3C + (CH_3)_3Sn-Sn(CH_3)_3 = I_2 + 2(CH_3)_3SnCF_3$$

Radicalul CF_3 are rolul unui halogen în chimia combinațiilor complexe de exemplu $[(CH_3)_3Sn]^+[BF_3(CF_3)]^-$. Se cunosc compuși simpli în care radicalul CF_3 are rolul unui halogen: $A(CF_3)_3$ (A = P, As, Sb); $S(CF_3)_2$, $Se(CF_3)_2$ etc. (H. I. M. B o w e n — 1954).

Tetraclorura de carbon. Se obține prin acțiunea clorului asupra disulfurii de carbon în prezența unui catalizator (iod sau $MnCl_2$):

$$3Cl_2 + CS_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Prin distilarea produsului trece întîi tetraclorura de carbon. Monoclorura de sulf poate clorura o altă cantitate de disulfură de carbon:

$$2S_2Cl_2 + CS_2 = CCl_4 + 6S$$

Drept catalizatori pentru această reacție se utilizează $SbCl_5$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ sau un amestec de fier și sulf. Se mai obține prin clorurarea metanului (componentul principal al gazelor naturale). În prezența catalizatorilor are loc reacția:

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

Tetraclorura de carbon este un lichid cu miros aromatic, incolor, necomestibil, puternic refringent și are acțiune narcotică.

Tetraclorura de carbon este un neelectrolit tipic. Molecula are o structură simetrică, tetraedrică ceea ce se pune în evidență prin lipsa unui moment de dipol.

Este o substanță foarte stabilă față de acizi și baze. Este hidrolizată de potasa alcoolică în tub închis :

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

Deși este termodinamic instabilă la hidroliză, absența orbitalilor acceptori la carbon face atacul foarte dificil.

Tetraclorura de carbon reacționează cu trioxidul de sulf :

$$2SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

Se utilizează ca dizolvant pentru grăsimi, la degresarea lînii, stofelor și oaselor, la dizolvarea uleiurilor, rășinilor și în procedeul de vulcanizare la rece în locul disulfurii de carbon. Servește ca agent extinctor, deoarece vaporii săi grei și neinflamabili opresc combustia. Are dezavantajul că la temperaturi mari în prezența aerului formează fosgen. Este descompusă ușor fotochimic, ceea ce o face un agent clorurant și servește la transformarea oxizilor în cloruri.

Tetrabromura de carbon. Se obține prin reacția dintre CCl_4 și $AlBr_3$ la temperatura de 100°C :

$$3CCl_4 + 4AlBr_3 = 3CBr_4 + 4AlCl_3$$

Cristalizează din soluție sub formă de cristale monoclinice care la 47°C trec în cristale cubice. Se topește la 90°C și fierbe la 189°C. Este puțin solubilă în apă. Prin încălzire se descompune :

$$2CBr_4 = C_2Br_4 + 2Br_2$$

Hidrolizează în tub închis la 200°C.

$$CBr_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HBr$$

Tetraiodura de carbon. Se obține prin reacția tetraclorurii de carbon cu triiodură de aluminiu în disulfură de carbon, sau prin reacția CuI_2, BI_3 sau LiI cu tetraclorură de carbon în tub închis la 75—80°C :

$$3CCl_4 + 4AlI_3 = 3CI_4 + 4AlCl_3$$

Se obțin cristale octaedrice roșii rubinii. Se mai obține și prin reacția :

$$CCl_4 + 4C_2H_5I \xrightarrow{AlCl_3} CI_4 + 4C_2H_5Cl$$

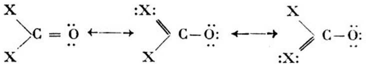
Se descompune termic și fotochimic în iod și tetraiodetilenă.

Prin încălzire în vid la 90°C sublimă. Tetraiodura de carbon este solubilă în dizolvanți organici.

Oxihalogenuri de carbon. Se cunosc oxihalogenuri de tipul COX_2(X_2 =F, Cl, Br, CN) (tabelul 119), și oxihalogenuri mixte ca de exemplu COClBr, COFCl, COFBr.

Lungimea legăturii C—O este mai mare decît cea așteptată pentru o legătură C=O, pe cînd legăturile C—Cl sînt mai scurte decît pentru legă-

turi simple. Aceste date sugerează pentru oxihalogenuri o stare de rezonanță (R. E. K o g a r i s e — 1955) :



Tabelul 119. **Proprietăți fizice ale oxihalogenurilor carbonului**

Compusul	Starea de agregare	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere, °C
COF_2	gaz incolor	−114	−83,1
$COCl_2$	gaz incolor	−118	8
$COBr_2$	lichid incolor		64
$CO(CN)_2$	lichid	− 35	67

Oxidifluorura de carbon. Se obține prin reacția explozivă între oxidul de carbon și fluor sub acțiunea unei scîntei electrice sau prin reacția între oxidul de carbon și difluorura de argint (O. R u f f și G. M i l t s c h i t z k y — 1934) :

$$2AgF_2 + CO = COF_2 + 2AgF$$

Molecula este plană.

Oxidiclorura de carbon. F o s g e n u l. A fost descoperit în anul 1912 de H. D a v y. Oxidul de carbon reacționează cu clorul la lumina solară. Cărbunele activ îmbunătățește randamentul :

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 \qquad \Delta H = -26{,}2\ \text{kcal/mol.}$$

Anhidrida sulfurică sau acidul sulfuric oleum reacționează la 150—168°C cu tetraclorura de carbon. Se formează fosgen :

$$2\,SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

$$SO_3 + H_2SO_4 + CCl_4 = COCl_2 + 2SO_3HCl$$

$$2\,SO_3HCl + CCl_4 = COCl_2 + 2HCl + S_2O_5Cl_2$$

Aceasta este metoda industrială prin care a fost preparat fosgenul în anii 1914—1918 cînd a fost utilizat ca gaz de luptă.

Fosgenul se descompune termic la 500°C. Este un gaz incolor, lacrimogen și sufocant pînă la limita de diluție 0,00022. Cristalizează în sistemul pătratic.

Momentul de dipol 1,18 D indică o rezonanță electronică în moleculă (P. S. U g r y u m o v — 1947).

Hidrolizează ușor și se transformă în CO_2. Reacționează cu amoniacul formînd uree :

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Se utilizează pentru prepararea clorurilor metalice anhidre și în industria farmaceutică și a materiilor colorante :

$$MO + COCl_2 = CO_2 + MCl_2$$

Reacționează cu sulfații, sulfurile, selenurile și cianurile :

$$Al_2(SO_4)_3 + 3COCl_2 = 3SO_3 + 3CO_2 + 2AlCl_3$$

$$Al_2Se_3 + 3COCl_2 = 3COSe + 2AlCl_3$$

$$2\,AgCN + COCl_2 = CO(CN)_2 + 2\,AgCl$$

Fosgenul reacționează violent cu bromura și iodura de aluminiu :

$$AlBr_3 + COCl_2 = AlBrCl_2 + CO + Br_2$$

$$AlI_3 + COCl_2 = AlICl_2 + CO + I_2$$

Cantitatea tolerabilă în aer este de 0,001 mg/l de aer (R. W. van H. Korndorfer — 1951). Metodele de determinare se bazează pe reacția :

$$COCl_2 + 4C_3H_5NH_2 = O = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + 2C_6H_5NH_3Cl$$

Fosgenul poate fi reținut de o mască cu cartuș ce conține cărbune activ umed (C. Courty — 1952) .

Oxidibromura de carbon. Sinteza directă are loc cu randament scăzut. Se obține tratînd tetrabromura de carbon cu acid sulfuric, picătură cu picătură, la 150—170°C :

$$CBr_4 + H_2SO_4 = COBr_2 + SO_3 + 2HBr$$

Este un lichid incolor. Iodul nu reacționează direct cu oxidul de carbon.

Oxidicianura de carbon. Se obține prin expunerea la lumină a unui amestec de oxid de carbon cu dician. Este un lichid incolor. Apa o descompune exploziv în acid cianhidric și dioxid de carbon.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU OXIGENUL

Combinațiile carbonului cu oxigenul (oxizii) sînt date în tabelul 120, în care sînt indicate și alte combinații oxigenate ale carbonului (acizii și sărurile). Se cunosc cinci oxizi ai carbonului : CO, CO_2, C_3O_2, C_5O_2 și $C_{12}O_9$. Ultimul oxid este anhidrida acidului melitic.

Dioxidul de tricarbon este cel mai bine cunoscut oxid al carbonului dintre cei cu gradul de oxidare cuprins între zero și doi (C_3O_2, C_4O_3, C_8O, $C_{12}O_9$, C_5O_2).

Tabelul 120. **Oxizii, acizii și sărurile carbonului**

Gradul de oxidare υ	Oxizii	Acizii	Sărurile
$0 < \nu < C$ (I)	Oxizi grafitici C_2O		
$0 < \nu < C$ (II)	C_3O_2	$CH_2(COOH)$ acid malonic	
(II)	CO oxid de carbon	HCOOH acid formic	Na(HCOO) formiați
(III)		HOOC−COOH acid oxalic	$Na_2(COO)_2$ oxalați
(IV)	CO_2 dioxid de carbon	H_2CO_2 acid carbonic	Na_2CO_3 carbonați $NaHCO_3$ carbonați acizi C $(OR)_4$ ortocarbonați
(V)		$H_2C_2O_6$ acid peroxodicarbonic	$Na_2C_2O_6$ peroxodicarbonați
(VI)			Na_2CO_4 peroxomonocarbonați

Dioxidul de tricarbon C_3O_2. A fost descoperit în anul 1906 de O. D i e l s și W o l f. Se obține prin descompunerea anhidridei diacetiltartrice la 200°C și 11 mm Hg. Prin răcire la −1000°C se condensează un lichid pur.

$$\begin{array}{l} H_3C - COO - CH - CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \rangle O = 2CH_3COOH + CO + C_3O_2 \\ H_3C - COO - CH - CO \end{array}$$

Deshidratînd malonatul de etil sau acidul malonic în prezența penta-oxidului de difosfor la 300°C se obține dioxid de tricarbon :

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} = C_3O_2 + 2C_2H_4 + 2H_2O$$

Dioxidul de tricarbon este un lichid incolor, refringent și toxic. Are densitatea 1,11 la 0°C. Se condensează într-un lichid cu punctul de fierbere 7°C și punctul de solidificare −111,3°C.
Scurtarea distanțelor și scăderea parachorului se interpretează printr-o rezonanță între cinci formule canonice (B h a g w a t și S h u k l a −1953)

$$\ddot{\underset{..}{O}} = C = C = \overset{+}{C} - \ddot{\underset{..}{O}}:^{-} \;,\quad \ddot{\underset{..}{O}} = C = C = C = \ddot{\underset{..}{O}} \;,\quad :\underset{..}{O} - \overset{+}{C} = C = C = \ddot{\underset{..}{O}} :^{-}$$

$$:\overset{..}{\underset{..}{O}}{}^{-} - C \equiv C - C \equiv \overset{+}{O}: \qquad\qquad :\overset{+}{O} \equiv C - C \equiv C - \overset{..}{\underset{..}{O}}:^{-}$$

Prin difracție de electroni și spectroscopie Raman s-a dedus că molecula este liniară (E. Weiss și W. Büchner — 1963).

Distanțele C = C au valoarea 1,28 Å și C = O valoarea 1,20 Å și sînt mai mici decît pentru legături duble [d(C = C) = 1,33 Å și d(C = O) = 1,22 Å]. Dioxidul de tricarbon se descompune termic la 200°C în prezență de catalizatori :

$$C_3O_2 \rightleftarrows C_2 + CO_2 \qquad \Delta H = 25 \text{ kcal}$$

A. Klemenc (1937) consideră că se formează în fază gazoasă molecula C_2 numită dicarbon care se polimerizează la grafit. Între 600 și 800°C, în prezența nichelului, platinei, cuprului dioxidul de tricarbon se descompune mai complet :

$$C_3O_2 = C + 2CO$$

Adiționează apa, alcoolii, amoniacul, acidul clorhidric, anilina cu formare de acid, esteri, amide, clorură acidă, anilida acidului malonic :

$$C_3O_2 + 2H_2O = H_2C(COOH)_2$$

$$C_3O_2 + 2NH_3 = H_2C(CO\,NH_2)_2$$

La temperatura obișnuită și mai înaltă se polimerizează. Probabil se formează un polimer ciclic (A. R. Blake — 1965).

G. Wagner (1937) consideră că prin încălzirea la 200°C a vaporilor de C_3O_2 se obține C_5O_2 sub forma unui lichid care fierbe la 105°C și se solidifică la — 100°C. Existența sa este controversată. Dacă are loc un fenomen de rezonanță care stabilizează acești oxizi ai carbonului, atunci oxizii de tipul C_nO_2 sînt teoretic posibili numai pentru n impar. Din acest punct de vedere C_5O_2 este posibil pe cînd C_2O_2 și C_4O_2 care sînt necunoscuți sînt instabili.

Oxidul de carbon. Oxidul de carbon a fost descoperit de Lassone (1776) prin calcinarea oxidului de zinc cu cărbune și de J. Priestley (1796) prin încălzirea cărbunelui cu Fe_3O_4, însă a fost confundat cu hidrogenul sau o combinație a sa cu carbonul. Compoziția sa a fost stabilită de J. M. Clément și Ch. B. Desormes (1800) și J. Dalton și H. Davy (1808).

Stare naturală. Oxidul de carbon se găsește în cantitate mică în unele gaze vulcanice și în cantitate mai mare în atmosfera orașelor unde rezultă prin arderea incompletă a cărbunelui în uzine. Gazele de eșapament ale vehiculelor cu motor, produșii de explozie, fumul de țigară, atmosfera minelor, tunelurilor, a cabinelor de proecție a filmelor, conțin oxid de carbon. Fste constituentul combustibil al gazului de aer și împreună cu hidrogenul al gazului de apă. Este un component de poluare a aerului.

Preparare. În industrie se obține în cantități mari sub formă de gaz de aer și gaz de apă prin acțiunea aerului sau a apei asupra cocsului încălzit.

Amestecul obținut conține hidrogen, azot și dioxid de carbon. În reacțiile de sinteză a unor hidruri de carbon (CH_4, CH_3OH, ...) este suficient să se ajusteze compoziția amestecului de oxid de carbon și hidrogen, deoarece azotul nu deranjează. În sinteza amoniacului, din contră, oxidul de carbon trebuie eliminat. Amestecul gazos, sub presiune, este trecut printr-o soluție de clorură de cupru (I) care absoarbe oxidul de carbon. Complexul format se disociază la presiunea normală și cedează oxid de carbon pur.

În contact cu un catalizator de oxidare între 400 și 450°C oxidul de carbon este convertit de vaporii de apă în dioxid de carbon :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = --10 \text{ kcal}$$

Gazele se comprimă la 25 atm. și se spală cu apă pentru a dizolva dioxidul de carbon. Oxidul de carbon poate fi separat și prin lichefiere fracționată într-o mașină C. von Linde.

Dioxidul de carbon poate fi transformat în monoxid de carbon trecîndu-l peste cocs sau cărbuni încălziți.

În laborator oxidul de carbon se obține picurînd acid formic concentrat în acid sulfuric concentrat încălzit la 50—60°C :

$$HCOOH = CO + H_2O$$

Dacă se utilizează acidul oxalic se obține un amestec de oxid și dioxid de carbon :

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O$$

Dioxidul de carbon este adsorbit de o soluție de hidroxid de potasiu sau este condensat la o temperatură joasă.

Oxidul de carbon se mai poate prepara prin descompunerea cianurilor simple sau complexe cu acid sulfuric concentrat :

$$2KCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO$$

$$K_1[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$$

Oxidul de carbon se poate obține încălzind într-o retortă carbonat de magneziu sau de calciu cu pulbere de zinc la 700—750°C (S. W e i n h o u s e —1948) :

$$CaCO_3 + Zn = CaO + ZnO + CO$$

Oxidul de carbon chimic pur se obține prin acțiunea sodiului asupra carbonatului de fenil (S. T. B o w d e n și T. J o h n — 1940) :

$$(C_6H_4)_2CO_3 + 2Na = 2(C_6H_5ONa + CO$$

Oxidul de carbon se mai obține prin disocierea termică a cianatului de potasiu în prezența unor metale ca arsenul, cuprul (V. A. S h u s h u n o v și A. K. S e v d y u k — 1953).

Proprietăți fizice. Oxidul de carbon este la temperatura obișnuită un gaz incolor, inodor, fără gust și toxic. Densitatea sa în raport cu aerul este 0,9670. Un litru de gaz la 0°C și presiunea de o atmosferă cîntărește 1,2900 g.

Oxidul de carbon lichid fierbe la $-191{,}42$°C la presiunea de 760 mm Hg. Punctul de topire al oxidului de carbon solid este -207°C. Un litru de apă dizolvă 35 cm^3 de oxid de carbon la 0°C și 25 cm^3 la 15°C și presiunea atmosferică. Temperatura sa critică este $-139{,}5$°C și presiunea critică 35,5 atm.

Oxidul de carbon este adsorbit pe catalizatorii solizi. S. Brunauer, P. H. Emmett și E. Teller, au arătat că adsorbția, pe cărbune activ la -183°C satisface izoterma lui I. Langmuir, în consecință se formează un strat monomolecular la suprafață.

Modul de legare al oxidului de carbon de suprafață determină mecanismul reacțiilor catalitice.

În stare cristalină oxidul de carbon are o rețea moleculară cubică centrată ($a = 5{,}63$ Å). În afară de modificația cubică mai există una hexagonală. Temperatura de transformare a formei cubice în cea hexagonală este $-211{,}6$°C.

Se știe că molecula de oxid de carbon a fost formulată la început cu dublă legătură $C = O$. Distanța internucleară experimentală este 1,127 Å. Distanța internucleară pentru o legătură simplă $C-O$ este 1,43 Å, pentru una dublă este 1,24 Å, și pentru una triplă este 1,103 Å. Aceste date pledează pentru o triplă legătură în oxidul de carbon $\overset{-}{C} \overset{\leftarrow}{=} \overset{+}{O}$ (I. Langmuir — 1919). O concluzie analogă se trage din constantele de forță și energiile de legătură. Energia de legătură simplă $C-O$ este 84 kcal/mol, pentru cea dublă $C = O$ este 176 în aldehide și 179 în cetone iar pentru oxidul de carbon s-a determinat pe cale spectroscopică valoarea 254—256 kcal/mol.

O legătură dublă $:C::\ddot{\underset{..}{O}}$ prevede existența unui moment electric mare. O legătură triplă prevede o distribuție mai simetrică a electronilor $:C:::O:$. L. Pauling (1952) admite o rezonanță între patru structuri limită dintre care prima predomină :

$$:\overset{-}{C}:::\overset{+}{O}: \ , \quad :C::\ddot{O}: \ , \quad :C::\underset{..}{O}: \ , \quad :\overset{+}{C}:\underset{..}{\ddot{O}}:^{-}$$

Prima formulă este în acord cu tetravalența carbonului deoarece carbonul are o electrovalență și trei covalențe. Momentul de dipol al moleculei de oxid de carbon este de circa 0,1 D, în dezacord cu momentul de dipol mare al grupei carbonil $>C=O$ în aldehide și cetone.

Prima și ultima structură cu alternanța sarcinilor opusă explică momentul de dipol mic. Molecula de oxid de carbon este diamagnetică. Spectrele de absorbție sînt formate din singleți. Aceste fapte arată că în moleculă toți electronii sînt împerecheați în dezacord cu formula $C=O$, care cere doi electroni impari.

Teoria orbitalilor moleculari prevede o schemă a nivelelor electronice ca cea reprezentată în fig. 249. Se observă că cei doi electroni cu energia cea mai ridicată sînt localizaţi pe nucleul de carbon. Această pereche neparticipantă poate fi folosită pentru formarea unei legături printr-un orbital de valenţă al unui metal de tranziţie. În acest mod legă-

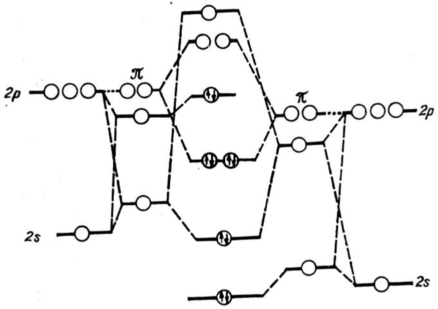


Fig. 249

tura M—C—O este liniară în metalcarbonili în acord cu datele experimentale.

Proprietăţile fizice ale moleculei de oxid de carbon sînt foarte apropiate de cele ale azotului. Această asemănare se datoreşte configuraţiei electronice identice a celor două molecule :

:N : : : N :   : C : : : O :

Substanţele cu configuraţie identică se numesc *izostere*. Acest fapt explică şi stabilitatea mare a oxidului de carbon.

Proprietăţi chimice. Oxidul de carbon este formal aldehida acidului formic, însă stabilitatea sa în apă şi în baze este mică. Prin încălzire cu hidroxizii alcalini se formează formiaţi :

$$CO + KOH = HCOOK$$

Oxidul de carbon poate fi descompus cu ajutorul razelor α şi γ, în arcul electric, prin fotoliză, prin efluvii. Energia de disociere a moleculei este 11,11 eV. Dismutarea oxidului de carbon pusă în evidenţă de H. Sainte-Claire Deville (1864) a fost studiată de O. Boudouard (1901) :

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad \Delta H = 39,4 \text{ kcal}$$

Deoarece reacţia este endotermă şi are loc o micşorare de volum, pe măsură ce creşte temperatura şi scade presiunea, echilibrul se deplasează spre stînga şi invers, cînd temperatura scade şi presiunea creşte, echilibrul se deplasează spre dreapta. Variaţia concentraţiei de oxid de carbon cu temperatura se poate observa în figura 250. La temperatura de 450°C se obţine practic numai dioxid de carbon, la temperatura de 1000°C se obţine numai oxid de carbon. Echilibrul O. Boudouard are o importanţă deosebită în tehnică, la reducerea unor oxizi metalici cu cărbune în exces (cuptoare înalte).

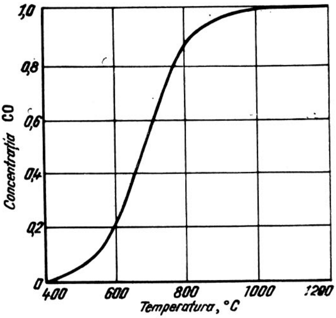


Fig. 250

Dismutaţia oxidului de carbon este catalizată de numeroşi oxizi şi metale. În unele cazuri poate avea loc în afara reducerii oxidului metalic şi carburarea metalului. Acţiunea catalitică a fierului şi oxizilor săi a fost amplu studiată (P. J o b — 1926). În prezenţa catalizatorilor echilibrul de mai sus se stabileşte la temperaturi mai joase.

Oxidul de carbon este redus de hidrogen la cald :

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O \qquad \Delta H = -30{,}8 \text{ kcal}$$

În prezenţa catalizatorilor oxidul de carbon poate fi hidrogenat, cu formarea unor hidruri de carbon. P. S a b a t i e r şi J. P. S e n d e r e n s (1902) lăsînd să treacă un amestec de dioxid de carbon şi hidrogen peste nichel redus la 230—250°C au obţinut metan :

$$CO + 3H_2 = H_2O + CH_4 \qquad \Delta H = -47 \text{ kcal (la 0°C)}$$

Alţi catalizatori, combinaţi eventual cu o mărire a presiunii permit să se obţină un amestec de hidruri ale carbonului :

$$(2n+1)\,H_2 + nCO = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$2nH_2 + nCO = C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$(n+1)\,H_2 + 2nCO = C_nH_{2n+2} + nCO_2$$

$$nH_2 + 2n\,CO = C_nH_{2n} + nCO_2$$

F. F i s c h e r şi H. T r o p s c h (1925—1932) au utilizat mai ales catalizatori de cobalt, fier sau nichel cu adaos de promotori. Mecanismul acestor reacţii a fost amplu studiat (R. B. A n d e r s o n — 1965).

Hidrogenarea oxidului de carbon poate avea loc cu formarea unor compuşi organici care conţin oxigen, în special alcooli :

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \qquad \Delta H = -24,45 \text{ kcal/mol}$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$

$$(2n-1)CO + (n+1)H_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$$

Cîteva condiţii de hidrogenare catalitică a oxidului de carbon se observă din tabelul 121.

Tabelul 121. **Hidrogenarea catalitică a oxidului de carbon**

Catalizatorul	Presiunea atm.	Temperatura °C	Produsul
Ni	1	200	CH_4
$Co+ThO_2+MgO$ pe kieselgur	1–10	200	Parafine şi olefine lichide şi solide
$Cr_2O_3+Al_2O_3$	1	500–600	Aromatice
ZnO	200–300	200–350	CH_3OH
ZnO+CoO	120	320–330	Alcooli 39% etilic
Fe–Cu	10	180–320	Cetone cu C_{10} la C_{14}

Oxidul de carbon poate fi oxidat la dioxid de carbon :

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -67,65 \text{ kcal/ mol}$$

El arde în oxigen sau aer cu o flacără albastră. Temperatura de aprindere variază cu proporţia gazelor, cu natura pereţilor, cu gradul de umiditate. Oxidarea oxidului de carbon este o reacţie în lanţ ramificat.

K. J. Laidler (1950) a propus o schemă de zece reacţii în care intervin atomi liberi de oxigen şi molecule excitate de dioxid de carbon. Combustia lentă a oxidului de carbon este catalizată de un număr mare de metale (Pt, Pb, Ir, Os, Ni, Cu) şi oxizi metalici (semiconductori de tip *p* : MnO_2, CoO, NiO, Cu_2O, semiconductori de tip *n* : FeO, ZnO, TiO_2, U_2O_5 ; semiconductori intrinseci : CuO, Cr_2O_3 ; izolanţi : CeO_2, Al_2O_3). În prezenţa vaporilor de apă la cald, în prezenţa catalizatorilor are loc conversia oxidului de carbon :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -10,00 \text{ kcal/mol.}$$

Reacţia se realizează la prepararea industrială a hidrogenului. Dioxidul de carbon se elimină prin dizolvare în apă sub presiune sau într-un amestec de apă (70%) şi trietanolamină, care la 35°C şi 1 atm dizolvă de 70 de ori volumul său de dioxid de carbon. Pentru a mări viteza de reacţie se măreşte presiunea, deşi echilibrul de mai sus este insensibil la presiune. Pentru a nu se ridica temperatura peste 500°C (reacţie exotermă) se utilizează cata-

eizatori. Aceştia sînt : Fe_2O_3 şi mai rar Fe_3O_4 la care se adaugă promotori (Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO).

Oxidul de carbon reduce pentaoxidul de diiod şi diiodul :

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

$$I_2 + CO + H_2O = 2I^- + 2H^+ + CO_2$$

În prezenţă sau absenţă de catalizatori, oxidul de carbon reduce sau reacţionează cu compuşii sulfului :

$$2CO + SO_2 \rightleftarrows 2CO_2 + S$$

$$CO + S \rightleftarrows COS$$

$$CO + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + H_2O$$

Trecînd vapori de apă şi oxid de carbon peste oxid de calciu la peste 400°C are loc reacţia :

$$CO + H_2O + CaO = CaCO_3 + H_2$$

Oxidul de carbon reacţionează la 250°C cu carbura de calciu, dînd carbon grafitic :

$$CaC_2 + 3CO = CaCO_3 + 4\ C$$

Oxidul de carbon reacţionează cu unii oxizi formînd carbonaţi :

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

$$MnO_2 + CO = MnCO_3$$

Alţi oxizi sînt reduşi la metal :

$$Ag_2O + CO = CO_2 + Ag \qquad \Delta H = -\ 61{,}2\ \text{kcal}$$

În unele cazuri, oxidul de carbon nu reduce oxizii metalici decît în prezenţa unui corp capabil să se combine cu metalul :

$$3CO + Al_2O_3 + 3Cl_2 = 3CO_2 + Al_2Cl_6$$

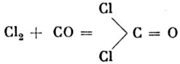
Oxidul de carbon reacţionează cu hidrurile de sodiu şi potasiu formînd formiatul respectiv şi carbon la 350°C şi cu hidrura de calciu formînd metan la 400°C :

$$3CaH_2 + 3CO = CH_4 + 3CaO + 2C + H_2$$

Oxidul de carbon poate să formeze o legătură coordinativă prin dubletul neparticipant al carbonului :

$$B_5H_{11} + 2\ CO = H_3B:CO + H_8B_4:CO$$

sau poate forma cu cei doi electroni, două legături covalente :



Oxidul de carbon, datorită dubletului său neparticipant, poate funcţiona ca ligand în combinaţiile complexe şi poate da reacţii de substituţie :

$$Na_3[Fe(CN)_5NH_3] + CO = Na_3[Fe(CN)_5CO] + NH_3$$

Diclorura de paladiu absoarbe oxidul de carbon :

$$PdCl_2 + 2CO = PdCl_2(CO)_2$$

Compuşii analogi se cunosc pentru ruteniu: $RuX_2(CO)_2$ (X = Cl,Br,I) sau pentru iridiu : $IrCl_2(CO)_2$.

Oxidul de carbon reacţionează cu metalele alcaline în amoniac lichid pentru a forma „carbonili" care conţin ionul $[OCCO]^{2-}$ solid (E. Weiss şi W. Büchner — 1963).

Proprietăţi fiziologice. Oxidul de carbon este un compus asfixiant. El blochează hemoglobina cu care formează un compus asemănător celui pe care aceasta îl formează cu oxigenul. Hemoglobina astfel blocată nu mai transportă oxigenul. O cantitate de 6,25 mg CO/l provoacă moartea în mai puţin de o oră. Pentru a reţine oxidul de carbon în măştile de gaze se utilizează hopcalit (MnO_2 50 %, CuO 30 %, Co_2O_3 15 % şi Ag_2O 5 %) care îl oxidează la dioxid. Bolnavul trebuie scos imediat din atmosfera toxică.

Recunoaştere şi determinare. Oxidul de carbon înnegreşte hîrtia îmbibată într-o soluţie de $PdCl_2$, decolorează soluţia de permanganat de potasiu, reduce oxidul roşu de mercur :

$$3CO + 3HgO = 3Hg + 3CO_2$$

Se poate determina pe baza reacţiei de reducere a anhidridei iodice şi determinarea ulterioară a iodului cu tiosulfat de sodiu. Se utilizează mai ales metoda cromatografică în fază gazoasă. Carboxihemoglobina poate fi determinată spectrofotometric.

Întrebuinţări. Oxidul de carbon este utilizat în primul rînd drept combustibil şi ca reducător în cuptoarele metalurgice. Gazul de apă, gazul de aer, gazul cuptoarelor cu cocs conţine oxid de carbon.

Prin conversie cu vaporii de apă oxidul de carbon se transformă în hidrogen utilizat apoi în sinteze. Prin hidrogenare catalitică oxidul de carbon se transformă în metan, alcool metilic, izobutanol, aldehide, cetone, acizi carboxilici, esteri. Se utilizează la sinteza fosgenului, formiaţilor şi oxalaţilor.

Carbonilii metalici. Deşi oxidul de carbon este o bază Lewis foarte slabă, poate acţiona ca ligand faţă de metalele de tranziţie. Această proprietate este atribuită mai puţin legăturii donoare slabe $O \equiv C \rightarrow M$ ci mai ales legăturii inverse prin care electronii orbitalilor *d* ai metalului sînt cedaţi orbitalilor π de antilegătură ai oxidului de carbon. În consecinţă oxidul de carbon este un ligand π — acceptor.

Carbonilii sînt lichide hidrofobe, inflamabile sau solide inflamabile. Aproape toţi sînt solubili în dizolvanţi organici. Lichidele $Fe(CO)_5$ şi $Ni(CO)_4$

sînt foarte toxice, formează amestecuri explozive cu aerul şi sînt distruse de brom în dizolvanţi organici.

L. Mond, C. Langer şi F. Quincke (1888) au preparat tetracarbonilul de nichel. Acesta a fost utilizat pentru a purifica nichelul şi a-l separa de cobalt. Se cunosc următorii carbonili ai metalelor de tranziţie (W. Hieber — 1937—1961) (tabelul 122).

Tabelul 122. **Carbonilii metalelor de tranziţie**

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$
	Mo	Tc	Ru	Rh	
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_n(CO)_{3n}$ $Rh_{4n}(CO)_{11n}$	
	W	Re	Os	Ir	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_2(CO)_9$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_n(CO)_{3n}$	

Carbonilii se obţin prin acţiunea oxidului de carbon asupra metalului fin divizat :

$$Ni + 4\,CO \xrightarrow{60^\circ C} Ni(CO)_4$$

Se mai pot obţine prin reducerea şi carbonilarea unor compuşi (halogenuri, oxizi sau combinaţii complexe) :

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 5\,CO + 2H_2O = Ni(CO)_4 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

$$CrCl_3 + 3\,LiAlH_4 + 6CO \xrightarrow[\text{eter, 100 atm}]{65^\circ\,C} Cr(CO)_6$$

Prin descompunerea unor carbonili se obţin uneori alţii :

$$2\,Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$$

Carbonilii sînt substanţe solide, cu cîteva excepţii care sînt lichizi ($Fe(CO)_5$ $Ni(CO)_4$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$). Se descompun termic.

Legătura între metal şi grupa CO poate fi descrisă luînd în considerare un hibrid de rezonanţă între două formule

$$\overset{-}{M} - \overset{+}{C} \equiv O \leftrightarrow M = C = :\ddot{O}$$

O descriere a orbitalilor moleculari se face luînd în considerare o legătură dativă al unui orbital σ al carbonului ocupat cu doi electroni care se suprapun peste un orbital σ liber al metalului (fig. 251, *a*). În al doilea rînd, un orbital plin $d\pi$ sau unul liber $dp\pi$ al metalului se suprapune cu un orbital liber de antilegătură $p\pi$ al oxidului de carbon (fig. 251, *b*).

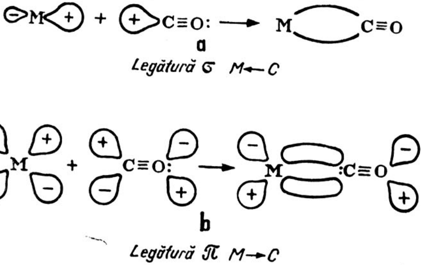


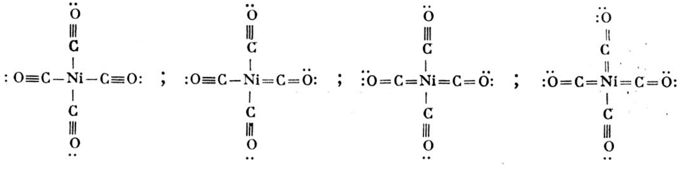
Fig. 251

Acest mecanism este sinergic. Pînă la un punct, tendinţa de formare a legăturii σ întăreşte pe cea de formare a legăturii π şi invers.

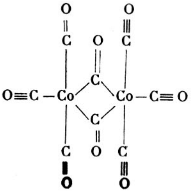
Natura multiplă a legăturii M—CO rezultă din distanţele interatomice şi din spectrele de vibraţie (K. Nakamoto — 1961, F. A. Cotton şi colab — 1964—1965).

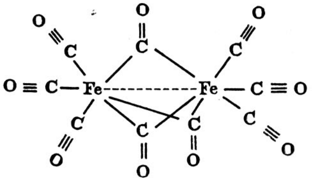
Distanţa carbon-oxigen în carbonil este 1,15—1,16 Å faţă de 1,13 în oxidul de carbon liber. Hexacarbonilii $Co(Co)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, au o structură octaedrică care reflectă o hibridizare d^2sp^3, pentacarbonilii $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$ au o structură bipiramidală triunghiulară, ceea ce reflectă o hibridizare dsp^3 şi tetracarbonilul ($Ni(CO)_4$) o structură tetraedrică, deci nichelul se află în stare de hibridizare sp^3.

Pentru a explica distanţa metal-carbon de 1,82 Å experimentală faţă de cea calculată 2,16 Å, creşterea uşoară a distanţei carbon-oxigen, deplasarea frecvenţelor de vibraţie din infraroşu şi luînd în considerare principiul neutralităţii al lui L. Pauling, se admite o rezonanţă între patru structuri în tetracarbonilul de nichel :

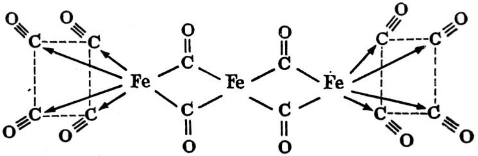


Există carbonili polinucleari în care se leagă atomii metalici între ei $[Mn_2(CO)_{10}]$, pe cînd în alți carbonili polinucleari legătura între diferite grupe se face prin intermediul oxidului de carbon :





Carbonilul $Fe_3(CO)_{12}$ posedă structura următoare :



Frecvența de vibrație a grupelor CO din punte este circa 1850 cm^{-1}. Compușii sînt diamagnetici deși fiecare atom central posedă cîte un electron impar. O legătură între acești doi atomi, posibilă la distanța experimentală de 2,46 Å, sau o stare de rezonanță între mai multe structuri (K. A. Jensen și R. W. Asmussen — 1944) explică diamagnetismul.

Prin acțiunea hidroxizilor, metalelor în amoniac lichid sau a acizilor asupra carbonililor, se obțin hidruri ale carbonililor :

$$Fe(CO)_5 + 4\ KOH = K_2\ ]Fe(CO)_4[\ + K_2CO_3 + 2H_2O$$

$$Fe(CO)_5 + 2\ Na = Na_2\ [Fe(CO)_4] + CO$$

$$Na_2\ [Fe(CO)_4] + 2HCl = H_2\ [Fe(CO)_4] + 2NaCl$$

Ionii $[Co(CO)_4]^-$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$ sînt izoelectronici și au structură tetraedrică, ionii $[Mn(CO)_5]^-$, $[Co(CO)_5]^{2-}$ și $[Re(CO)_5]^-$ sînt izoelectronici cu $Fe(CO)_5$ și au structură de bipiramidă triunghiulară. În aceste hidruri, hidrogenul nu poate fi localizat precis. Se admite că ocupă orbitali policentrici, se leagă de metal sau ocupă locuri bine definite în poliedrul de coordinație ca și grupele CO (L. L. Lohr și W. N. Lipscomb — 1964).

Oxidul de carbon reacţionează cu halogenurile spre a se obţine halogenuri ale carbonililor (J. W. Cable şi R. K. Sheline — 1956) :

$$n\,RuI_3 + 2nCO \overset{200°C}{=} [Ru(CO)_2I_2]_n + \frac{n}{2} I_2$$

Halogenurilile carbonililor se mai obţin prin acţiunea halogenurilor asupra carbonililor :

$$Mn_2(CO)_{10} + Br_2 \xrightarrow{40°\,C} 2Mn(CO)_5Br \xrightarrow[120°C]{Petrol} [Mn(CO)_4Br]_2 + 2CO$$

Compuşii $Pt(CO)_2X_2$ au o structură plan pătrată, complecşii $Fe(CO)_2X_2$, $Ru(CO)_2X_2$ şi $Os(CO)_2X_2$ au o structură tetraedrică, complecşii $Mn(CO)_5X$, $Re(CO)_5X$ şi $Fe(CO)_4X_2$ au structuri octaedrice, ultimul prezentînd izomerie *cis-trans*.

Ionul CN^- izoelectronic cu CO poate înlocui parţial grupele CO din carbonilii $[Fe(CN)_5CO]^{3-}$, $[Ni(CN)_2(CO)_2]^{2-}$ etc. Oxidul de azot poate înlocui grupa CO din carbonili. Se admite că oxidul de azot pierde un electron transformîndu-se în ionul NO^+ care este izoelectronic cu oxidul de carbon şi se leagă prin dubletul azotului de metal : $Co(CO)_3(NO)$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $MnCO(NO)_3$ etc. Se cunoaşte un număr mare de carbonili în care intră molecule de halogenuri de fosfor, fosfine, baze organice cu azot, arsine, stibine, compuşi organici care se leagă prin legături π etc.

Dioxidul de carbon. Dioxidul de carbon a fost descoperit de Van Helmont (1630) în aer. H. Cavendish (1874) l-a studiat, A. L. Lavoisier (1781) l-a preparat din carbon şi oxid de mercur.

Stare naturală. Se găseşte în aerul atmosferic în proporţie de 0,03 % vol., adică circa $6 \cdot 10^{11}$ t. Această cantitate se menţine constantă prin dizolvarea carbonatului acid de calciu.

$$CaH_2(CO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Apa de ploaie conţine 0,0013% CO_2. Apele minerale conţin cantităţi însemnate de dioxid de carbon. Ape care conţin dioxid de carbon se găsesc la Vichy, Selter, la Geiser Spring din Saratoga. Se găsesc în gazele vulcanice. Apare în procesele de combustie şi în fermentaţii (fermentaţia alcoolică, fabricarea berei, fermentaţia celulozei, fermentaţia butirică).

Prin fermentaţia alcoolică a zahărului se obţine dioxid de carbon :

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

Preparare. Dioxidul de carbon se obţine în industrie prin arderea cocsului în aer la temperatura de 1000°C :

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -\ 94{,}05\ \text{kcal/mol}$$

Rezultă ca produs secundar la fabricarea varului prin calcinarea carbonatului de calciu la 900—1000°C :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + CaO \qquad \Delta H = 42{,}7\ \text{kcal}$$

Pentru purificare se trece amestecul gazos prin turnuri umplute cu cocs sau cu inele F. Raschig prin care curge în contracurent o soluţie de carbonat de potasiu. Acesta absoarbe dioxidul de carbon. Se formează carbonat acid de potasiu :

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3$$

care cedează dioxidul de carbon la încălzire. Monoetanolamina absoarbe mai bine dioxidul de carbon. O separare de alte gaze se poate face prin lichefiere sub presiune.

Dioxidul de carbon care rezultă în industria fermentativă, în special a celei alcoolice, se poate capta. În laborator dioxidul de carbon se obţine prin acţiunea acidului clorhidric sau sulfuric diluat asupra marmorei în aparate Kipp :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Gazul trebuie spălat pentru a elimina acidul clorhidric antrenat, apoi trebuie uscat pe $CaCl_2$, H_2SO_4 sau P_2O_5.

Proprietăţi fizice. Dioxidul de carbon este un gaz incolor la temperatura şi presiunea normală. Are un miros înţepător şi gust slab acid. Densitatea sa în raport cu aerul este 1,529. Un litru de dioxid de carbon cîntăreşte la 0°C şi 760 mm Hg, 1,97665 g.

Diametrul moleculei este $4{,}26 \cdot 10^{-8}$ cm.

Dioxidul de carbon se dizolvă uşor în apă (1,71 l la 0°C şi 760 mm Hg într-un litru de apă). Este mult mai solubil în alcool şi eter. Apa lui Seltz constă dintr-o soluţie de dioxid de carbon în apă conservată în sticle (sifoane) la 3—6 atm.

În soluţie este un echilibru între dioxidul de carbon dizolvat şi cel combinat sub formă de acid carbonic :

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

Se cunoaşte un hidrat de formulă aproximativă $CO_2 \cdot 6H_2O$. Pînă la circa 4 atmosfere solubilitatea gazului în apă este în acord cu legea lui W. Henry. Se poate lichefia uşor la 0°C sub o presiune de 34,3 atm, la 20°C sub o presiune de 36,5 atm. Presiunea de vapori a dioxidului de carbon solid este de o atmosferă la —78,49°C. În consecinţă solidul expus la aer se vaporizează fără topire. Punctul triplu fiind egal cu 5,11 atm, dioxidul de carbon lichid nu poate fi conservat la presiunea atmosferică oricare ar fi temperatura. Punctul critic al dioxidului de carbon este 31,01°C şi 72,9 atm. Dioxidul de carbon lichid nu conduce curentul electric.

Turnînd dioxid de carbon lichid, dintr-un tub de oţel în aer, la presiunea atmosferică, datorită scăderii temperaturii produse de detentă şi vaporizare, o parte mică se solidifică sub forma de zăpadă carbonică. Curbele de sublimare, topire şi vaporizare rezultă din fig. 252. Datorită căldurii mari de sublimare a dioxidului de carbon, 6030 cal/mol la —78,49°C,

aceasta poate fi întrebuințată împreună cu lichide ca eter, acetonă, alcool, ca amestec răcitor pînă la $-110°C$. Lichidele respective facilitează schimbul de căldură între zăpadă și corpul de răcit. Anhidrida carbonică poate fi adsorbită fizic sau chimic de o serie de substanțe.

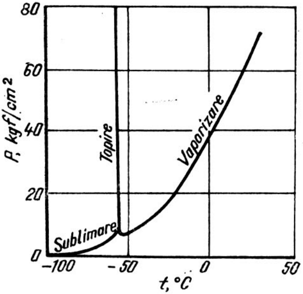


Fig. 252

Dioxidul de carbon cristalizează într-o rețea moleculară. Atomii de carbon formează o rețea cubică cu fețe centrate. Latura cubului este de 5,63 Å.

Molecula de dioxid de carbon, izosteră cu N_2O, are o structură liniară :

$$:\ddot{O}:\ :C:\ :\ddot{O}:$$

așa cum rezultă din determinări de raze X și difracție de electroni (J. L. Karle, J. Karle — 1949) și din faptul că molecula nu are un moment de dipol electric permanent. Distanța C—O determinată 1,16 Å este intermediară între cea care corespunde la o dublă legătură ($>C=O$, 1,24 Å) și cea care corespunde la o triplă legătură ($C \equiv O$, 1,10 Å). Pentru aceste motive s-a propus o rezonanță între structura covalentă și patru structuri ionice :

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\overset{+}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}:^- \ ; \ :O\equiv\overset{+}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}:^- \ , \ :\ddot{\underset{..}{O}}^- -\overset{+}{C}=\ddot{\underset{..}{O}} \quad \text{și} \quad :\ddot{\underset{..}{O}}^- -C\equiv\overset{+}{O}:$$

Proprietăți chimice. Anhidrida carbonică se disociază numai la temperatură înaltă :

$$CO_2 \rightleftarrows CO + H_2O \qquad \Delta H = 68 \text{ kcal}$$

Variația gradului de disociere cu temperatura se observă din fig. 253. Dioxidul de carbon nu arde și nu poate să întrețină arderea și respirația. Este redus la temperatură înaltă de reducătorii puternici :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad \Delta H = 9{,}25 \text{ kcal}$$

În prezența catalizatorilor reducerea are loc practic, cantitativ la metan :

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H = -41{,}76 \text{ kcal } (226°C)$$

În prezența catalizatorilor Zn—Cu etc. și la 450—750 atm și 240—400°C se obține alcool metilic, sau în alte condiții, alți alcooli :

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H = -15{,}33 \text{ kcal/mol}$$

Metalele reducătoare (K, Na, Mg) aprinse, continuă să ardă în atmosferă de dioxid de carbon reducîndu-l total :

$$CO_2 + 2Mg = 2\ MgO + C$$

$$3CO_2 + 4K = 2K_2CO_3 + C$$

Unele metale îl reduc la diferite temperaturi cu formarea unui oxid MO şi oxid de carbon :

$$CO_2 + M = MO + CO$$

$$(M = Zn,\ Fe,\ Ni,\ Co,\ Cu)$$

altele (Be, Ca, Zn) formează cu dioxidul de carbon oxizi şi carburi :

$$2CO_2 + 5Ca = CaC_2 + 4\ CaO$$

Anhidrida carbonică reacţionează cu hidrogenul sulfurat la roşu :

$$CO_2 + H_2S \rightleftarrows CO + H_2O + S$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

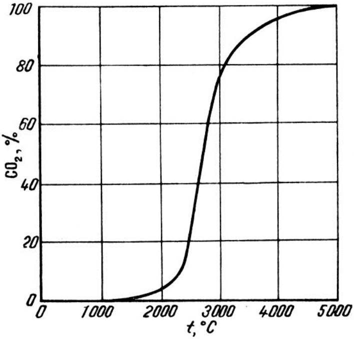


Fig. 253

Cu amoniacul se formează la temperatura obişnuită carbamat de amoniu, sau la roşu uree :

$$CO_2 + 2\,NH_3 = O = C\begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix}$$

Carbamatul de amoniu reacţionează, în amoniac lichid, cu săruri ale metalelor alcaline, transformîndu-se în carbamaţii alcalini :

$$O = C\begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix} + MX = O = C\begin{matrix} NH_2 \\ OM \end{matrix} + NH_4X$$

Dioxidul de carbon reacţionează, la diferite temperaturi, cu sulfurile formînd un amestec de oxizi, oxid de carbon şi dioxid de sulf :

$$3CO_2 + MS = MO\ (M = Mn,\ Zn) + SO_2 + 3CO$$

Cu sulfocianura de potasiu la roşu are loc reacţia :

$$CO_2 + KSCN = KNCO + COS$$

Dioxidul de carbon este anhidrida acidului carbonic. În consecință reacționează cu bazele formînd carbonați. Astfel cu hidroxidul de sodiu formează carbonat acid și carbonat neutru :

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3$$

$$CO_2 + 2\ NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Cu hidroxidul de calciu (II) se obține carbonatul de calciu insolubil :

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

P r o p r i e t ă ț i f i z i o l o g i c e. În concentrație mică (1 la 100) nu este periculos. Inspirat în cantitate mare provoacă moartea prin asfixie.

Dioxidul de carbon din sînge, rezultat din procesele de ardere, acționează asupra centrului respirator, astfel încît o concentrație de 3—4% CO_2 în aerul inspirat provoacă amețeală, leșin, asfixie. În cantitate mai mare, decît procentul indicat, în aerul inspirat, împiedică degajarea lui din sîngele venos în plămîni, unde nu se mai poate fixa oxigenul și urmează moartea prin asfixie. Intoxicația cu dioxid de carbon se combate prin respirație artificială în atmosferă curată și prin inhalații cu oxigen.

Dioxidul de carbon este consumat de plante pentru formarea lor. Ca hrană vegetală trece în corpul animalelor. Prin degradarea oxidativă a materiei din plante și animale se formează dioxid de carbon. Carbonul prezintă deci un ciclu în natură. Arderea cărbunilor și petrolului compensează parțial scăderea concentrației de dioxid de carbon din natură.

R e c u n o a ș t e r e ș i d e t e r m i n a r e. Dioxidul de carbon tulbură apa de barită. El poate fi dozat măsurînd volumul de gaz absorbit într-o soluție de hidroxid de potasiu, sau cîntărind carbonatul de bariu format cu apa de barită. Se poate măsura conductibilitatea electrică a soluției de apă de barită sau se poate doza cromatografic în fază gazoasă cu coloane ce conțin de exemplu cărbune activ.

Î n t r e b u i n ț ă r i. Se utilizează pentru prepararea carbonatului de sodiu, carbonaților acizi, carbonatului de plumb. Este utilizat ca forță motoare în torpile, pompe de incendiu, extinctoare de avion.

Cea mai mare parte din dioxidul de carbon se utilizează în industria alimentară, la transvazarea berei, la fabricarea băuturilor gazoase (limonadă, sucuri de fructe etc.), la conservarea sucurilor nefermentate de fructe etc.

Dioxidul de carbon solid se utilizează în industria înghețatelor, pentru conservarea cărnii, peștelui, legumelor, florilor în timpul transportului. Servește la deparafinarea uleiurilor, la concentrarea vinurilor și a sucurilor de fructe.

Anhidrida carbonică se utilizează în laborator pentru a efectua reacții în absența oxigenului din aer.

Acidul carbonic. Soluțiile apoase ale dioxidului de carbon au caracter slab acid. Ele înroșesc hîrtia de turnesol. Atacă metalele (Mg, Pb, Sn) cu degajare

de hidrogen și formează săruri cu bazele. Constanta adevărată de ionizare a acidului :

$$K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

este mai mare decît constanta de ionizare aparentă :

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_3 + H_2CO_3]} = 4{,}45.10^{-7},$$

și este dată de relația :

$$K_a = K_1(1 + K) = 2{,}5.10^{-4} \text{ unde}$$

$$K = \frac{[CO_2]}{[H_2CO_3]}$$ (M. H. Kern — 1960)

Cea mai mare parte de dioxid de carbon dizolvat, este slab hidratat, astfel încît este necesar să se utilizeze adevărata concentrație de acid carbonic nedisociat.

Viteza cu care CO_2 intră în echilibru cu H_2CO_3 este mică, ceea ce permite să se facă o distincție între H_2CO_3 și CO_2 slab hidratat. De exemplu o soluție saturată de CO_2 decolorează lent o soluție alcalină ce conține fenolftaleină pe cînd un acid slab ca acidul acetic decolorează soluția alcalină cu fenolftaleină brusc (P. Jones, M. L. Haggett și J. L. Longridge—1964).

Aceste concluzii s-au obținut prin măsurători colorimetrice (A. Thiel—1913—1922), conductometrice și polarografice (A. Eucken și H. G. Grützner—1927 și K. F. Wissbrun, D. M. French și A. Jr. Patterson—1959) prin reacții chimice (C. Faurholt—1925) prin măsurători termometrice (F. J. Roughton—1941) prin folosirea izotopilor (G. A. Mills și H. C. Urey—1940) etc.

Constanta de aciditate pentru cea de-a doua treaptă de disociere :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

este $K_2 = 6{,}03 \cdot 10^{-11}$ la 38°C. Acidul metacarbonic se formează la un pH mai mic decît 8 și se transformă instantaneu în ionul HCO_3^- :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + HO^- = HCO_3^- + H_2O$$

Cînd pH-ul este mai mare decît 10 au loc reacțiile (M. H. Kern—1960) :

$$CO_2 + HO^- = HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + HO^- = CO_3^{2-} + H_2O$$

Dioxidul de carbon ar trebui să formeze doi acizi : acidul ortocarbonic $C(OH)_4$ şi metacarbonic $O = C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Ultimul este numit de obicei acid carbonic sau acid trioxicarbonic. Aceşti acizi sînt instabili. Se cunosc derivaţi ai lor.

Tetraclorura de carbon este clorura acidului ortocarbonic. Se cunosc esteri ai acidului ortocarbonic (tetraoxicarbonic) :

$$CCl_3NO_2 + 4C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3\ NaCl + NO_2Na$$

care hidrolizează la fierbere în prezenţa acizilor diluaţi. Fosgenul şi esterii sînt derivaţi ai acidului metacarbonic :

$$C_2H_5ONa + CO_2 = O = C\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$

$$COCl_2 + 2ROH = O = C\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{matrix} + 2\ HCl$$

Înlocuind grupa OH prin NH_2 se obţine acidul amidocarbonic :

$$O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad \text{şi ureea} \quad O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

Prin acţiunea dioxidului de carbon asupra unei soluţii de amoniac se obţine carbonat sau hidrogenocarbonat de amoniu. Prin acţiunea gazelor uscate între ele, se formează amidocarbonat de amoniu :

$$CO_2 + 2NH_3 = O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown O - NH_4 \end{matrix}$$

În prezenţa unui catalizator de deshidratare (ThO_2) la 450°C se formează ureea :

$$CO_2 + 2\ NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Diamida carbonică $NH = C = NH$ şi acidul izocianic $O = C = NH$ pot fi consideraţi ca derivaţi ai acizilor carbonului.

La roşu silicea descompune carbonaţii, pe cînd la rece acidul carbonic precipită silicea din soluţii de silicaţi alcalini :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + Na_2SiO_3$$

Acidul carbonic descompune cianurile şi sulfurile alcaline şi alcalino-pămîntoase :

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHS$$

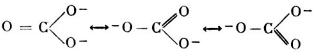
$$NaHS + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + H_2S$$

Acidul boric este pus în libertate din sărurile sale, cromaţii sînt transformaţi în dicromaţi :

$$2Na_2\ CrO_4 + 2CO_2 + H_2O \rightleftarrows Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

Carbonaţii. Acidul metacarbonic este diprotic. Se cunosc metacarbonaţi neutrii M_2CO_3 şi acizi sau hidrogeno-carbonaţi $MHCO_3$.

Carbonaţii neutrii conţin ionul CO_3^{2-}. Prin raze X s-a arătat că ionul acesta are o structură plană simetrică, analogă cu a ionului NO_3^- cu care este izoelectronic. Cele trei legături C—O din ionul carbonat sînt egale între ele datorită unei rezonanţe (d = 1,31 Å în calcită) şi unghiurile dintre legături sînt de 120° (R. L. Iars, R Vidache, I. Donohue—1957) :



Anhidrida carbonică, în soluţie apoasă, se combină cu hidroxizii alcalino-pămîntoşi şi cu alţi hidroxizi metalici pentru a forma carbonaţi neutri, acizi sau bazici. Oxizii hidrataţi de aluminiu, fier (III) şi cupru (I) nu reacţionează. Carbonaţii insolubili se obţin prin dublu schimb.

Carbonaţii sînt substanţe solide, albe sau colorate. Cei alcalini, cu excepţia celui de litiu şi cel de taliu (I) sînt foarte solubili în apă. Carbonaţii acizi ai metalelor alcaline sînt puţin solubili. În cazul metalelor alcalino-pămîntoase sînt insolubili carbonaţii neutrii şi sînt solubili cei acizi. Carbonaţii metalelor alcalino-pămîntoase se disociază termic, conform echilibrului (fig. 254) :

$$MCO_3 \rightleftarrows CO_2 + OM$$

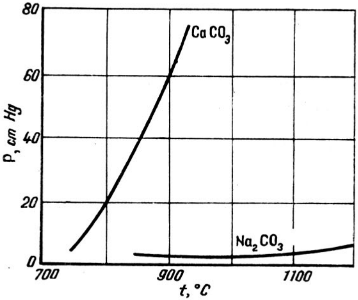


Fig. 254

pe cînd cei de sodiu şi potasiu se topesc fără descompunere (Na_2CO_3 — are punctul de topire 853°C şi K_2CO_3 are punctul de topire 894°C), disociindu-se la o temperatură mult mai înaltă. Carbonaţii de Cd, Mg, Mn, Pb, Ag se disociază sub 400°C. Un adaos de cărbune sau silice scade temperatura de disociere. Se formează oxid de carbon sau un silicat :

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$$

Carbonații hidrolizează ușor. Aerul, sticla, indicatorii perturbă procesul (H. Guiter 1948—1961) :

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Carbonații acizi suferă și ei un proces de hidroliză :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + HO^-$$

La adaosul unui acid tare la soluția unui carbonat dispar ionii HO^-, care cu ionii de hidrogen ai acidului formează apă. Echilibrele de mai sus se deplasează spre dreapta. Acidul carbonic neionizat la o anumită concentrație se descompune în dioxid de carbon și apă. Pentru aceste motive acizii descompun carbonații.

Carbonatul de sodiu, soda Na_2CO_3, este cel mai important carbonat. A fost extras de egipteni prin evaporarea apei unor lacuri și a fost folosit la fabricarea sticlei. Din secolul al XV-lea pînă în secolul al XIX-lea s-a extras și din cenușa unor plante marine și a fost folosit la fabricarea săpunului și a sticlei .

În anul 1789, N. Leblanc a fabricat sodă pe baza reacțiilor :

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2\ CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

După 1900, procedeul N. Leblanc a fost înlocuit cu procedeul E. Solvay (1860) care se bazează pe reacțiile :

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH)_4\ HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

După filtrare, carbonatul acid de sodiu se transformă prin încălzire în carbonat neutru. Carbonatul neutru de sodiu cristalizează cu zece molecule de apă, în sistemul monoclinic. Este solubil în apă și efluorescent. Carbonatul acid de sodiu formează un lanț infinit de ioni CO_3^{2-} legați prin legături de hidrogen. Lanțurile paralele sînt unite între ele prin atracție cu ionii dintre ele.

Din reacții de schimb cu oxigenul al unor carbonați marcați cu ^{18}O, rezultă că stabilitatea legăturii C—O scade în seria $BaCO_3$, Na_2CO_3, $CaCO_3$ și $MgCO_3$.

Carbonații metalelor grele hidrolizează parțial formînd carbonați acizi și carbonați bazici de aceea la prepararea lor prin dublu schimb se obține un compus neomogen (Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Cu, Ag). Hidroliza este totală în cazul carbonaților de aluminiu, crom, fier (III), toriu, zirconiu și titan.

Sărurile de cupru (II) precipită cu carbonații alcalini compusul $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ de culoare verde, numit malachit. Acetatul de plumb

în contact cu dioxidul de carbon formează ceruza $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ folosit ca pigment alb.

Se cunoaşte un mare număr de carbonaţi dubli obţinuţi prin topire sau cristalizare. Cei mai cunoscuţi se încadrează în formula $M^{II}CO_3 . M_2^ICO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 4$ sau 5 ; M^{II} = Cu, Mg, Ca, Co, Ni...) şi M^I un metal alcalin.

Unii carbonaţi se disociază într-un exces de carbonat alcalin formînd ioni complecşi în care anionul CO_3^{2-} funcţionează ca ligand : $M^I[AgCO_3]$, $M^I_6[Th(CO_3)_5]$, $M_4^I[UO_2(CO_3)_3]$, $M_2^I[Cr(CO_3)_2] \cdot nH_2O$.

D e t e r m i n a r e. Carbonaţii se determină prin calcinarea şi cîntărirea oxidului metalic obţinut. Carbonaţii alcalini şi cel de bariu nu pierd dioxidul de carbon decît prin calcinare cu de cinci ori greutatea lor de dicromat de potasiu topit :

$$Na_2CO_3 + K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2$$

Peroxocarbonaţii. Acidul peroxocarbonic $O = C\langle^{OH}_{O-O-H}$ nu se cunoaşte. Se cunosc sărurile sale. R. W o l f f e n s t e i n şi J. Z e l t n e r (1908) au obţinut la 0°C sarea de sodiu prin reacţia :

$$CO_2 + Na_2O_2 + 1,5\ H_2O \xrightarrow{t<0°C} Na_2CO_4 . 1,5\ H_2O$$

sau

$$Na_2O_2 + C_2H_5OH = NaOOH + C_2H_5ONa$$

$$CO_2 + 2NaOOH = Na_2CO_4 . H_2O_2$$

Aceeaşi sare se formează prin acţiunea peroxidului de sodiu asupra fosgenului :

$$COCl_2 + 2Na_2O_2 = 2NaCl + 1/2\ O_2 + Na_2\ CO_4$$

Peroxocarbonatul de bariu, un compus galben şi insolubil, se obţine prin acţiunea dioxidului de carbon asupra unei suspensii de peroxid de bariu în apă. H. v o n K e l e r (1915) a semnalat reacţia :

$$Ba(OH)_4 + 2NaHCO_3 = BaCO_3 + Na_2CO_4 + 3H_2O$$

Se cunosc cristalohidraţi ai sărurilor de potasiu, rubidiu şi cesiu. Se cunosc sărurile acide $NaHCO_4$, $RbHCO_4$. Se cunosc produşi de adiţie ai peroxocarbonaţilor cu apa oxigenată : $Rb_2CO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ etc.

Acidul peroxodicarbonic $HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ nu se cunoaşte. Sărurile sale se obţin prin oxidarea anodică între —10 şi —15°C a unei soluţii de carbonat (E. H.

R i e s e n f e l d şi O. R e i n h o l d—1910). Reacţia esenţială este următoarea :

$$2\ CO_3^{2-} \longrightarrow C_2O_6^{2-} + 2\ e$$

Se obţine de fapt sarea de potasiu $K_2C_2O_6$ (E. J. C o n s t a m şi A. v o n H a n s e n—1896) ca un precipitat alb-albăstrui amorf. Aceasta se spală cu apă rece, cu alcool şi eter şi apoi se usucă pe P_2O_5.

Sărurile de potasiu, rubidiu şi sodiu s-au mai obţinut prin acţiunea fluorului asupra unor soluţii apoase de carbonaţi alcalini neutrii sau acizi la temperatura de —13°C pînă la —16°C :

$$2Na_2CO_3 + F_2 = Na_2C_2O_6 + 2\ NaF$$

Prin acţiunea dioxidului de carbon şi a vaporilor de apă asupra peroxizilor sau hidraţilor lor, A. K h. M e l n i k o v, T. P. F i r s o v a şi A. N. M o l o d k i n a (1961—1963) au obţinut peroxodicarbonaţi. Deşi mai stabili decît peroxocarbonaţii, peroxodicarbonaţii se descompun termic uşor :

$$2K_2C_2O_6 \overset{200°C}{=} 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$$

Apa şi acizii îi descompun punînd în libertate apa oxigenată :

$$2H_2O + K_2C_2O_6 = 2\ KHCO_3 + H_2O_2$$

$$2H_2SO_4 + K_2C_2O_6 = 2\ KHSO_4 + H_2O_2 + 2\ CO_2$$

Peroxodicarbonaţii sînt oxidanţi. Pun iodul în libertate din iodura de potasiu, decolorează sărurile brune de nichel (III) şi oxidează triclorura de titan la tetraclorură de titan :

$$C_2O_6^{2-} + 2\ I^- = 2\ CO_3^{2-} + I_2$$

$$C_2O_6^{2-} + 2\ Ti^{3+} + 4H^+ = 2\ Ti^{4+} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Peroxocarbonaţii şi esterii lor, se folosesc la albire, la sterilizarea apelor şi drept catalizatori de polimerizare. Esterii se prepară prin acţiunea unui halogenoformiat asupra peroxizilor de Li, Na, K, Ba sau Pb în prezenţa unui agent alcalin (Pittsburgh Plate Glass Co—1948) :

$$2\ Cl-COOC_3H_7 + Na_2O_2 = C_3H_7-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_3H_7 + 2\ NaCl$$

Prin acţiunea dioxidului de carbon asupra hidrogenoperoxidului de potasiu se obţin peroxocarbonaţi care conţin apă oxigenată de cristalizare :

$$2NaHO_2 + CO_2 = Na_2CO_4 . H_2O_2$$

$$2NaHO_2 + 2CO_2 = Na_2C_2O_6 . H_2O_2$$

COMBINAŢIILE CARBONULUI CU SULFUL

Se cunosc următoarele sulfuri ale carbonului : C_4S, C_5S_2, C_3S_2, C_2S_3, CS_2 şi CS.

Disulfura de tricarbon. A fost descoperită de B. von Lengyeld în anul 1893. Se obţine prin reacţia carbonului cu disulfura de carbon în tub de cuarţ la 1000–1100°C în prezenţa unor metale. Se mai formează într-un arc electric cu electrod de zinc în disulfura de carbon.

$$3\ CS_2 + 4\ Zn = C_3S_2 + 4\ ZnS$$

Este o substanţă solidă, oranj, care se topeşte la –0,5°C, dînd un lichid roşu lacrimogen. Pe cale ebulioscopică rezultă masa moleculară corespunzătoare formulei simple. Prin analogie cu oxidul respectiv, i se atribuie formula S = C = C = C = S.

Monosulfura de carbon CS. H. Weidemeier şi H. Schaefer (1964) au pus-o în evidenţă în reacţia :

$$MnS + C_{grafit} \overset{1400°C}{=} Mn + CS$$

Se prepară prin descompunerea vaporilor de disulfură de carbon fie prin descărcări electrice fie prin metoda „flash'' (fulgere luminoase intense) (J. A. Kriche 1963). Sulfura de carbon se polimerizează rapid.

Polimerul sulfurii de carbon $(CS)_x$ a fost preparat de J. Dewar şi H. O. Jones (1910–1911) prin reacţia :

$$x Ni(CO)_4 + x\ CSCl_2 = x\ NiCl_2 + 4\ x\ CO + (CS)_x$$

M. A. P. Hogg şi J. E. Spice (1958) au obţinut-o prin descărcări electrice în disulfură de carbon şi răcind cu azot lichid.

Este o pulbere cu culoare variabilă de la roşu-maro la negru. Este insolubilă în apă, alcool, benzen. Se dizolvă în acid sulfuric şi în hidroxizi alcalini din care se poate precipita. Se descompune peste 360°C în carbon şi disulfură de carbon.

Disulfura de carbon CS_2. Disulfura de carbon se găseşte în gazul de iluminat, în produsele gazoase care rezultă de la calcinarea huilei, în petrol, în benzenul comercial etc.

Disulfura de carbon a fost obţinută de W. A. Lampadius în anul 1796, prin distilarea unei huile piritoase.

Disulfura de carbon se obţine pe cale industrială prin acţiunea vaporilor de sulf asupra carbonului la roşu (900–1000°C).

$$C + 2\ S \rightleftarrows CS_2$$

Reacţia se realizează industrial introducînd sulf pe la partea inferioară a unor retorte verticale de fontă, alimentate pe la partea superioară cu cărbune de lemn şi încălzite cu gaz.

Disulfura de carbon distilă şi hidrogenul sulfurat se reţine pe var sau hidroxid de fier (III).

În industrie s-a încercat înlocuirea cocsului cu metan sau alte hidruri de carbon, în prezența catalizatorilor (U. Sborgi și E. Giovannini—1949). S-au realizat reacții (M. Buccaredda, G. Nencetti și G. Giglioni—1963) ca :

$$CH_4 + 4FeS_2 = CS_2 + 2H_2S + 4\ FeS$$

și (Ya. P. Berkman și S. V. Kushnir—1950) :

$$6\ CH_4 + 8\ SO_2 = 3\ CS_2 + 2S + 12\ H_2O + 2CO + CO_2$$

Proprietăți fizice. Disulfura de carbon este un lichid incolor, mobil și refringent la temperatura obișnuită. În stare solidă este incoloră și cristalizează în sistemul pătratic. Se topește la —116°C.

Disulfura de carbon are un indice de refracție foarte mare (1,628 pentru linia D a sodiului, la 20°C).

Are un miros aromatic în stare pură. În stare brută are un miros respingător, de varză, datorită impurităților. Densitatea sa la 20°C este 1,2634. Disulfura de carbon fierbe la 46,25°C la 760 mmHg. Prezintă un spectru în infraroșu foarte bogat în benzi de absorbție. Conduce slab curentul electric. Este diamagnetică. Prezintă o puternică polarizație rotatorie magnetică. Molecula de disulfură de carbon este liniară S = C = S cu distanța C = S de 1,558 Å, care rezultă prin determinări de difracție de electroni și spectroscopice.

Calcule L.C.A.O. prevăd o structură liniară (A. Poitier—1951).

Molecula este stabilizată prin rezonanță ca și dioxidul de carbon. Lumina o descompune lent și se colorează în galben.

Disulfura de carbon este foarte puțin solubilă în apă, dar se dizolvă în alcool eter, acetonă și uleiuri. Disulfura de carbon dizolvă iodul, sulful, fosforul alb, camforul, cauciucul, halogenurile de mercur (II) etc. Este adsorbită de cărbunele activ și desorbită prin acțiunea vaporilor de apă, fenomen utilizat la reținerea disulfurii din amestecuri gazoase. Prin comprimare între 5000 și 20 000 atm și între 20 și 275°C se obține un polimer solid. Valoarea entalpiei de formare standard $\Delta H^\circ_{298,15} = 27,98$ kcal/mol pornind de la grafit și sulf rombic pentru disulfura de carbon gazoasă arată că este un compus endoterm. Viteza de formare variază cu temperatura (H. Guérin și J. Adam—Gironne (1953) conform fig. 255.

Proprietăți chimice. Disulfura de carbon este redusă la cald de hidrogen :

$$CS_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2S$$

Reacția se utilizează pentru a elimina disulfura de carbon din gazul de iluminat (Terres—1934) și pentru fabricarea disulfurii de carbon. Reacția este catalizată de o serie de catalizatori.

Disulfura de carbon reacționează cu fluorul la rece cu formare de SF_4, SF_6, CF_4, C_6F_6 etc. și cu clorul cu formare de CCl_4, S_2Cl_2, $CSCl_2$, $CSCl_4$:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Disulfura de carbon este un lichid foarte inflamabil (punct de aprindere 150°C) și arde cu o flacără albastră, bogată în radiații de lungime de undă scurte :

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 \qquad \Delta H = -258 \text{ kcal}$$

Amestecurile de disulfură de carbon și oxigen sînt explozive. Cu vaporii de apă, la peste 150°C și în prezența catalizatorilor are loc reacția :

$$2H_2O + CS_2 = CO_2 + 2H_2S$$

Disulfura de carbon reacționează cu hidrogenul sulfurat în prezența cuprului sau fierului :

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = CH_4 + 4CuS$$

Reacționează cu amoniacul cu formarea sulfocianurii de amoniu și a altor compuși (S. K o d a m a și colab. 1951—1956).

$$CS_2 + 2NH_3 = H_2S + NH_4SCN$$

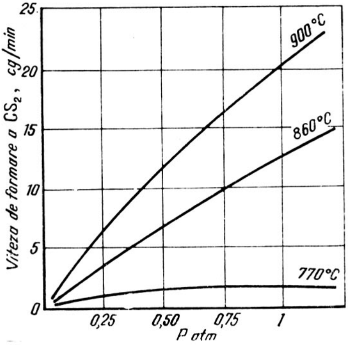


Fig. 255

Cu acidul sulfuric și trioxidul de sulf se formează oxisulfură de carbon :

$$SO_3 + CS_2 = S + SO_2 + COS$$

$$H_2SO_4 + CS_2 = COS + SO_2 + H_2O + S$$

În ultima reacție, COS este un intermediar deoarece final are loc o oxidare completă la SO_2 și CO_2. Cu dioxidul de carbon se formează oxid de carbon și oxisulfură de carbon :

$$CO_2 + CS_2 \rightleftarrows 2CO + 2S$$

La roșu, oxizii metalici sînt transformați în sulfuri. Soluțiile apoase ale sărurilor în tub închis la cald sînt transformate în sulfură. Disulfura de carbon formează xantogenați cu alcoolați alcalini :

$$CS_2 + C_2H_5OK = S = C\begin{matrix} \diagup SK \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

Disulfura de carbon reacționează cu hidroxizii alcalini în soluție apoasă cu formare de tritiocarbonați :

$$3CS_2 + 6NaOH = Na_2CO_3 + 2\,Na_2CS_3 + 3H_2O$$

Disulfura de carbon reacţionează ca reducător şi sulfurant la temperatură înaltă. Reacţiile nu sînt cantitative :

$$CS_2 + 2H_2 \longrightarrow 2\,H_2S + C$$

$$CS_2 + MO \longrightarrow MS + CO(SO_2 + S + COS + C)$$

Viteza de reacţie depinde de natura stratului de sulfură format.

Disulfura de carbon reacţionează cu oxidanţii :

$$CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2\ SOCl_2$$

Disulfura de carbon formează cu o soluţie alcalină de celuloză, o soluţie vîscoasă de xantogenat de celuloză şi de sodiu numită vîscoză care se utilizează ca mătase artificială. De asemenea reacţionează cu o serie de substanţe organice.

Este toxică, produce dureri de cap, slăbirea forţelor musculare şi a inteligenţei. Preventiv se administrează vitamina B_1. Doze sub **0,20** mg/l nu sînt periculoase. Este un insecticid. Dozarea disulfurii de carbon se face tratînd xantogenatul de potasiu cu iod :

$$2\ SC\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix} + I_2 = 2KI + S_2C_2S_2O_2\,(C_2H_5)_2$$

Se poate determina polarografic (P. Z u m a n, R. Z u m a n o v a ş B. S o u č e k—1953). Se poate separa cromatografic (W. J. C a d m a n şi T. E. J o h n s—1960).

Disulfura de carbon se utilizează ca dizolvant, pentru prepararea xantogenaţilor şi a altor compuşi sulfuraţi şi ca insecticid. Se utilizează la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea hidrosulfitul de sodiu, la fabricarea xantogenatului de celuloză $Na[CS_2(OC_6H_8O_4Na)]$ sau de amidon utilizaţi la fabricarea mătăsii artificiale, a celofanului, la conservarea cerealelor, contra filoxerei şi bolilor criptogamice.

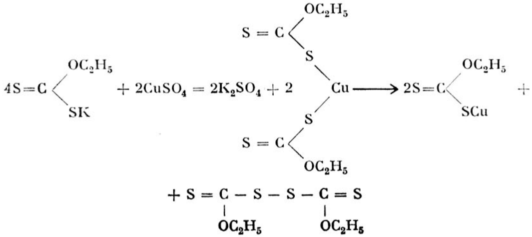
Prin tratarea tetraclorurii de carbon cu hidrogen selenat la 500°C (H. G. G r i m m—1936) se obţine diselenură de carbon sub forma unui lichid galben închis (temperatură de fierbere 124°C şi de solidificare —45,5°C). Este o substanţă mai endotermă decît disulfura de carbon (ΔH = 34 kcal/mol). Prezintă o mare tendinţă de polimerizare. Ditelurura de carbon CTe_2 este şi mai instabilă.

Acizii sulfocarbonici. Prin înlocuirea oxigenului în acidul carbonic cu sulful, se obţin acizi sulfocarbonici. Astfel se cunosc săruri de la acizii tionotiocarbonic $S = C\begin{matrix} \diagup S-H \\ \diagdown O-H \end{matrix}$ şi tionoditiocarbonic $S = C\begin{matrix} \diagup S-H \\ \diagdown S-H \end{matrix}$. În stare pură se cunoaşte numai ultimul acid.

Se cunoaște de asemenea acidul xantic $S=C\left\langle\begin{matrix}S-H\\O-R\end{matrix}\right.$, ale cărui săruri se obțin prin reacția:

$$S_2 + ROH + MOH = S = C\left\langle\begin{matrix}SM\\OR\end{matrix}\right. + H_2O$$

Xantogenatul de potasiu reacționează cu sulfatul de cupru. Se formează xantogenat de cupru:



Tratați cu acizi pun în libertate acidul xantic, un lichid uleios, care se descompune:

$$2S = C\left\langle\begin{matrix}OR\\SH\end{matrix}\right. = H_2 + S = \underset{\displaystyle OR}{C} - S - S - \underset{\displaystyle OR}{C} = S$$

Tionotiocarbonatul de etil și sodiu se utilizează în procedeul flotației ca agent de udare.

Acidul tionoditiocarbonic H_2CS_3. Se barbotează hidrogen sulfurat în apa de barită caldă. După filtrare în atmosferă de azot se adaugă filtratului disulfură de carbon. Se obține $BaCS_3$ (W. G a l t o w și H. K r e b s — 1963). Tritiocarbonatul de bariu tratat cu acid clorhidric diluat formează un lichid roșu uleios. Acidul tionoditiocarbonic care se formează are denistatea $d_{25} = 1{,}4760\ g/cm^3$. Masa sa moleculară a fost determinată crioscopic în bromoform. Este un compus instabil:

$$H_2CS_{3(lichid)} \rightleftharpoons H_2S_{gaz} + CS_{2(sol)}$$

Este un acid slab ($K_1 = 2\cdot10^{-3}$). Sărurile alcaline și alcalino-pămîntoase, singurele solubile se obțin prin reacția:

$$CS_2 + M_2S = M_2CS_3$$

Cu bazele alcaline se obține un amestec:

$$3CS_2 + 6NaOH = 2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

Sărurile sînt colorate : Na_2CS_3 este galbenă, K_2CS_3 galbenă, $(NH_4)_2CS_3$ roșie, $BaCS_3$ o pulbere microcristalină galbenă, $SrCS_3 \cdot 4H_2O$ ace roșii. Tiocarbonatul de potasiu K_2CS_3 se folosește pentru tratarea anticriptogamică a viței de vie. Aceste săruri se descompun prin hidroliză :

$$M_2CS_3 + 3H_2O = M_2CO_3 + 3H_2S$$

Sărurile acidului tritiocarbonic se descompun termic :

$$Na_2CS_3 \overset{t>140°C}{=} CS_2 + Na_2S$$

Disulfura de carbon reacționează cu disulfurile spre a forma săruri ale acidului tetratiocarbonic :

$$M_2S_2 + CS_2 = M_2CS_4$$

Prin acțiunea acidului formic asupra sărurilor se obține un ulei galben, care este acidul H_2CS_4 (G. Gattow J. Wortmann — 1965 — 1966). Se cunosc sărurile $(NH_4)_2CS_4$, $Na_2CS_4 \cdot 3H_2O$, $SrCS_4 \cdot 8H_2O$ și $CaCS_4 \cdot 8H_2O$.

Oxisulfura de carbon COS. Oxisulfura de carbon se găsește în apele sulfuroase în gazul de iluminat, în gazele vulcanice etc.

A fost preparat de Stocke și Kuz (1917) pe baza reacției :

$$OC\begin{cases} NH_2 \\ S - NH_4 \end{cases} + 2\,HCl = COS + 2\,NH_4Cl$$

Se poate obține trecînd un amestec de oxid de carbon și vapori de sulf printr-un tub încălzit :

$$CO + S \rightleftarrows SCO$$

Oxisulfura de carbon se mai obține prin acțiunea acidului sulfuric asupra sulfocianurilor :

$$KSCN + 2\,H_2SO_4 + H_2O = SCO + KHSO_4 + NH_4HSO_4$$

Un număr mare de metode se reduc de fapt la o tiohidroliză a acidului izocianic (F. J. Seibert — 1959) :

$$O = C = NH + H_2S = O = C = S + NH_3$$

Hidrogenul sulfurat poate fi barbotat printr-o soluție de cianat de plumb sau uree.

W. Rühl (1956) a realizat la scară industrială reacția :

$$CO_2 + H_2S \rightleftarrows COS + H_2O$$

la 10 — 15 atm, temperatură înaltă și în prezență de catalizatori. Pohle (1961) a realizat reacția :

$$CO + H_2S \rightleftarrows COS + H_2$$

În condiţii normale, oxisulfura de carbon este un gaz incolor toxic. În stare lichidă este incoloră. Fierbe la $-50,2°C$ şi se solidifică la $-138,8°C$. Oxisulfura de carbon este puţin solubilă în apă, mai solubilă în disulfură de carbon, alcool absolut etc. Molecula are o structură liniară care rezultă din căldura molară $\frac{5}{2}R$ cal · grd^{-1} · mol^{-1}. Modelul unghiular cere o căldură moleculară de 5 cal · grd^{-1} · mol^{-1} (A. E u c k e n şi K. S c h ä f e r — 1941 — 1942).

Determinările de raze X, difracţia de electroni şi studiul spectrului în infraroşu duc la aceeaşi concluzie. Distanţele interatomice sînt C—O = = 1,16 Å şi C—S = 1,56 Å. Disocierea oxisulfurii de carbon duce la un echilibru între substanţele COS, CO, CO_2, S, CS_2. Este redusă de hidrogen la 900°C, pe alumină, în tub de cuarţ :

$$COS + H_2 = CO + SH_2$$

Cu oxigenul formează amestecuri detonante. Apa o descompune lent :

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

Reacţionează cu soluţii alcoolice de hidroxid de potasiu spre a forma etiltiocarbonat de potasiu :

$$COS + KOH + C_2H_5OH = H_2O + KSCO_2C_2H_5$$

Oxisulfura de carbon reacţionează în timp cu amoniacul cu formare de uree :

$$COS + 2NH_3 = OC(NH_2)_2 + H_2S$$

Oxisulfura gazoasă reacţionează la încălzire cu metalele sulfurîndu-le (W. M. F e r m — 1957). Poate fi dozată ca hidroxitiocarbamat de piperidină, poate fi absorbită de hidroxizi alcalini sau monoetanolamină sau cromatografic în coloane de teflon poros.

COMPUŞI CIANICI

D i p p e l şi D i e s b a c h au fabricat albastru de Prusia (hexacianoferatul (II) de fier (III)), în anul 1704.

Radicalul $-C \equiv N$ se găseşte în dician $N \equiv C - C \equiv N$ şi în derivaţii săi. Prin legarea radicalului cian cu un hidrogen se formează acidul cianhidric $H-C \equiv N$, prin legarea cu radicalul OH se formează acidul cianic $HO-C \equiv N$ şi izocianic $HN=C=O$, care prin legarea cu o moleculă de apă formează acidul carbamic $HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$. Prin fixarea unui ion HS^-, cianul formează acid tiocianic $HS-C \equiv N$, care dehidrogenat formează ditiocianul $(SCN)_2$. Acidul tiocianic cu apa formează acid tiocarbamic. Hidrogenul din acidul cianhidric poate fi înlocuit cu halogeni sau cu grupa amină pentru a forma cianamida $H_2N-C \equiv N$.

Dicianul. J. L. Gay-Lussac (1815) i-a atribuit formula CN. Ch. Gerhard a demonstrat că în realitate molecula este $(CN)_2$ ca şi molecula de clor.

Se găseşte sub formă de combinaţii în vegetale. Liber se găseşte în fumul de ţigară, în gazele cuptoarelor înalte. S-a găsit în spectrul cerului şi al aurorei boreale şi în spectrul stelelor.

În laborator se prepară prin încălzirea cianurii de mercur (II) la circa 400°C :

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

Se mai poate prepara prin reacţiile :

$$2NaCN + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + 2NaCl + (CN)_2$$

$$PCl_5 + 2KCN = PCl_3 + 2KCl + (CN)_2$$

$$Ca(NCN) + CS_2 = CaS + S + (CN)_2$$

$$2Ag_2(NCN) = 4Ag + N_2 + (CN)_2$$

Cianura de cupru (II) se transformă în cianura de cupru (I) şi dician (M. C. Alpine — 1953).

$$Cu^{2+} + 2CN^- = CuCN + 1/2\,(CN)_2$$

Din cianura de cupru (I) dicianul se pune în libertate prin încălzire cu triclorură de fier :

$$2CuCN + 2\ FeCl_3 = Cu_2Cl_2 + 2FeCl_2 + (CN)_2$$

Un procedeu indicat pentru a prepara $(CN)_2$ uscat, constă în încălzirea amestecului :

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

În această reacţie se formează puţin paracian $(CN)_n$.
Deşi cianul pur este stabil (C. F. Cullis şi J. G. Yates — 1964), gazul impur se polimerizează la 300 — 500°C. Polimerul solid se transformă în $(CN)_2$ la 800 — 850°C, care se descompune peste această temperatură.

La temperatura şi presiunea obişnuită, dicianul este un gaz incolor cu miros de migdale amare, picant şi lacrimogen, care arde cu o flacără purpurie. Dicianul este slab conducător de electricitate. Energia de disociere pentru procesul :

$$(CN)_2 = 2CN$$

este 5,52 eV, iar pentru procesul :

$$(CN)_2 = 2C + N_2 \qquad \Delta H = -\ 149{,}9\ \text{kcal/nol}$$

este 6,52 eV. Este deci un compus endoterm. Se condensează la −21,7°C şi se solidifică la 245,27°K. Prin bombardarea dicianului cu electroni are loc un proces de captură prin rezonanţă cu formarea unui radical liber şi un ion stabil :

$$(CN)_2 + e = CN + CN^-$$

Prin difracție de electroni s-a demonstrat că dicianul are o structură liniară $N \equiv C - C \equiv N$ confirmată și prin spectrul infraroșu. Densitatea vaporilor corespunde unei molecule $(CN)_2$. Acest lucru este atestat și de faptul că în prezența apei trece în oxalat de amoniu :

$$N \equiv C - C \equiv N + 4H_2O = [^-OOC - COO^-](NH_4^+)_2$$

Deci cei doi atomi de carbon sînt legați covalent. Tripla legătură are lungimea de 1,16 Å iar legătura simplă de 1,43Å (L.O. B r o c k w a y — 1933). Distanțele $C \equiv N$ sînt puțin mai mari decît suma razelor atomice (1,14 Å) și distanța C—C este mai mică decît distanța simplă dintre doi atomi de carbon. În consecință se admite o rezonanță între structurile :

$$:N \equiv C - C \equiv N: \longleftrightarrow :\overset{(-)}{\ddot{N}} = C = C = \overset{(+)}{N}: \longleftrightarrow :\overset{(+)}{N} = C = C = \overset{(-)}{\ddot{N}}:$$

Dicianul este descompus de căldură, în prezența catalizatorilor (fier) sau a unei amorse de fulminat. Cu hidrogenul la 500°C, dicianul formează acid cianhidric. Dicianul arde în oxigen cu formare de azot, oxid de carbon, dioxid de carbon după temperatură și cantitatea de oxigen. În oxigen pur se formează NO, NO_2, N_2O_5. Arderea dicianului :

$$(CN)_2+2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

are loc cu o flacără care are temperatura de 5050°K (J. B. C o n w a y și colab.— 1956). În anumite condiții, amestecul de dician și oxigen explodează.

Reacționează cu hidroxizii alcalini ca un halogen :

$$KOH + (CN)_2 = KCN + HCNO$$

Reacționează la cald cu potasiul, zincul și cadmiul pentru a da cianuri. Dicianul reacționează cu fluorul :

$$(CN)_2 + 2F_2 = \begin{matrix} F_2C - CF_2 \\ | \quad\quad | \\ N = N \end{matrix}$$

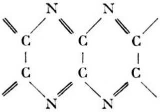
Cu hidrogenul sulfurat formează tiocianoformamida $NC\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}NH_2$, cu acidul azothidric formează 5-cianotetrazolul etc. (H. J. E m e l é u s și G. L. H u r s t — 1964).

În cursul preparării dicianului prin multe metode se formează un reziduu negru. Acest reziduu este un polimer $(CN)_x$ numit paracian (L. L. B r i c u m s h a w, T. M. T a y l o r, și D. H. W i f f e n—1954). Se admite existența echilibrului reversibil :

$$(CN)_{2x} \rightleftarrows x(CN)_2$$

La 860°C depolimerizarea este aproape totală. Paracianul este insolubil în apă, amoniac și alcool. Cu potasiul formează cianură de potasiu. Se

consideră ca un compus ciclic cu masă moleculară mare, aşa cum rezultă din spectrul în infraroşu :



Dicianul gazos se recunoaşte prin reacţia cu un hidroxid alcalin şi transformarea în cianat. Acesta prins în cloroform dă cu o soluţie de sulfat de cupru (II) — piridină o coloraţie albastră.

Acidul cianhidric HCN. A fost semnalat în frunzele şi florile de piersic, în frunzele de laur, în migdalele amare. În fasolea de Java se găseşte în doze mortale. În plante se găseşte ca glucozide sau heterozide dintre care amigdalina a fost descoperită în migdalele amare. Acidul cianhidric pare a fi un produs normal al metabolismului vegetal (C. Mendzer, J. F. Bousin —1961). Sub acţiunea emulsinei, amigdalina este scindată în acid cianhidric, glucoză şi benzaldehidă.

Acidul cianhidric a fost preparat în anul 1872 de K. W. Scheele prin distilarea unei soluţii de albastru de Prusia cu oxid de mercur în acid sulfuric. C. L. Berthollet a demonstrat că conţine hidrogen, carbon şi azot. J. L. Gay-Lussac (1811) l-a obţinut pur, i-a stabilit compoziţia şi a arătat analogia cu halogenii.

Preparare. Procedeul de preparare se bazează pe deplasarea sa dintr-o sare. Se obţine prin tratarea cianurii de mercur cu hidrogen sulfurat şi reţinînd excesul de hidrogen sulfurat pe carbonat de plumb :

$$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2HCN$$

Acidul cianhidric se condensează cu un amestec răcitor. Hexacianoferatul (II) de potasiu se poate trata cu acid sulfuric :

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 6HCN + K_2Fe\ [Fe(CN)_6]$$

Cianura de amoniu se descompune la 1 000—1 300°C şi în prezenţa hidrogenului şi catalizatorilor se obţine un randament de 90% (J. Horinchi şi Y. Watanabe Shokubai — 1954). Prin trecerea unui amestec de amoniac, metan şi oxigen la 1000°C peste o pînză de platină se obţine un randament de 99% (A. Chrétien şi A. Thomas — 1948) :

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow[\text{catalizator}]{800°C} 2HCN + 6H_2O$$

Din amoniac, oxid de carbon şi alcool metilic la 200—400°C şi 125 atm, în prezenţa unei substanţe de contact, se formează întîi formamidă, care la 400°C se descompune :

$$HCONH_2 = HCN + H_2O$$

A mai fost obţinut prin combinarea metanului cu azotul sub acţiunea scînteilor electrice, prin distilarea trimetilaminei reziduale din melase,

prin combinarea azotului cu metanul în plasmă la 4000°C între electrozi de carbon sau wolfram etc.

Proprietăți fizice. Acidul cianhidric este un lichid incolor. Are densitatea $d_{20} = 0{,}68708$. Fierbe la 25,7°C și se solidifică la $-$ 13,6°C. Este slab conducător de electricitate $\lambda_s = 0{,}473 \cdot 10^{-5} M\Omega$ la 0°C. Are o constantă dielectrică foarte mare $\varepsilon = 138$ la 10°C, care crește cu scăderea temperaturii. Aceasta ar fi datorită unei polimerizări în lanț (K. Jatkor și Y. Iyengar — 1951).

Prin polimerizare lentă la presiunea obișnuită se obține un compus solid din care s-a putut extrage cu eter un tetramer sub formă de cristale galbene $(HCN)_4$. Sub acțiunea radiațiilor γ, acidul cianhidric trece într-un polimer negru-roșu $(HCN)_x$.

Distanța C—N determinată spectroscopic este 1,15 Å și distanța C—H este 1,057 Å. Această ultimă distanță este egală cu cea din acetilenă și mai scurtă decît cea din metan (1,093 Å). Deși acidul cianhidric are o masă moleculară apropiată de cea a acetilenei și are același număr de electroni (molecule izoelectronice) se topește și fierbe la o temperatură mult mai ridicată decît această substanță (p.t. — 84°C și p.f. — 81°C), fapt care indică asociații prin legături de hidrogen :

$$\ldots H - C \equiv N \ldots H - C \equiv N \ldots H - C \equiv N \ldots$$

Această formă alungită determină o constantă dielectrică mare.

Măsurători de parachor indică o structură liniară și un atom de azot pentavalent în moleculă. S-ar putea scrie formulele :

$$\underset{\text{nitril}}{H - C \equiv N}, \qquad H - N \equiv C, \qquad \underset{\text{izonitril}}{H - N \rightleftarrows C} \qquad \text{(H. Triché — 1944)}$$

Din spectrele Raman se trage concluzia că acidul cianhidric posedă o structură liniară ce conține o triplă legătură (H. Poulet, J. P. Matthieu — 1955). Spectrele în infraroșu sînt în acord cu o structură liniară (H. Nielsen și A. Spragin — 1931). Proprietățile chimice ale acidului cianhidric îl apropie de nitrili, căldura de formare și reacțiile cu compușii organici de izonitrili. Pentru cianuri metalice se poate lua în considerare o rezonanță între formulele :

$$M - C \equiv N, \qquad M = C = N^-, \qquad M \cdot C^- \equiv N \qquad \text{și } M.C = N^-$$

Cianura de argint reacționează ca un compus izonitrilic :

$$C_2H_5I + Ag - NC = C_2H_5 - N = C + AgI$$

În grupa nitril există echilibrul :

$$- C \equiv N \rightleftarrows - C^+ = N^-$$

Această ultimă structură determină momentul de dipol mare în acidul cianhidric ($\mu = 2{,}10$ la $2{,}88 \cdot 10^{-18}$). Energia de legătură $C \equiv N$ în acid cianhidric este de 146 kcal, pe cînd energia de legătură $C \equiv N$ în nitrili este de

149 kcal şi a legăturii $N \equiv C$ în izonitrili este 139 kcal. Cu raze X nu se poate face o distincţie între atomii de carbon şi azot. Pare stabilit în momentul de faţă că structura acidului cianhidric este liniară şi că există un echilibru tautomer între forma nitril şi izonitril (F. Gallois şi D. Voigt — — 1954). Reacţia acidului cianhidric cu diazometanul arată că este un amestec de nitril şi izonitril :

$$2HCN + 2CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} = CH_3 - CN + CH_3 - NC + 2N_2$$

Proprietăţile dielectrice, constanta crioscopică mare (19,5) şi puterea ionizantă mare ar face din acidul cianhidric un dizolvant bun, dacă nu ar fi periculos. Acidul cianhidric dizolvă o serie de săruri, acizii minerali şi organici. Acidul azotic şi acidul sulfuric în acid cianhidric sînt acizi slabi. Acidul cianhidric se dizolvă în apă şi în alcool.

Molecula HCN se leagă de hidrochinona solidă prin forţe van der Waals şi nu este polimerizată (H. M. Powell — 1952). Se formează un clatrat.

Proprietăţi chimice. Acidul pur este stabil. Urme de cianuri şi de baze îl descompun. O serie de substanţe îl stabilizează (săruri de Al, Pb, Sn, Zn etc.). În industrie, se stabilizează cu acid formic sau acetic. Încălzit în vas închis se transformă în dician, cianură de amoniu, polimeri şi lasă un depozit de carbon.

Acidul cianhidric este un compus endoterm Căldura de formare este $\Delta H = 27{,}5$ kcal/mol. În consecinţă este un exploziv care degajă 830 l gaz ($N_2 + H_2$) pe kg. Gazul se încălzeşte adiabatic la 2 250°C. Amestecat cu aer în proporţie de 11 — 60 % acid, explodează la aprindere. Hidrogenul născînd îl transformă în metilamină. Reacţionează cu clorul şi bromul formînd hidracizi, clorură şi bromură de cian. Hexacianoferatul (III) de potasiu îl oxidează :

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2CN^- + 2H_2O = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2OCNH + H_2$$

În mediu alcalin la cald se formează cianat :

$$2CN^- + 2H_2O - 4e = 2CNO^- + 4H^+$$

Acizii puternici transformă soluţiile de acid cianhidric în acid formic şi amoniac. Reacţionează cu bazele şi cu unele metale pentru a forma cianuri. Reacţionează cu oxidul de calciu :

$$CaO + 2HCN = Ca(CN)_2 + 1/2\ O_2 + H_2$$

Acidul cianhidric deplasează alţi acizi din sărurile lor, atunci cînd se formează o cianură greu solubilă. Formează produşi de adiţie $HCN \cdot X$ ($X = HCl$, HBr, HI, H_2SO_4, H_3PO_4) etc. Acidul cianhidic se foloseşte la prepararea nitrilului adipic (nylon) şi la sinteza acrilonitrilului prin reacţia cu acetilena, într-o soluţie de clorură de cupru (I) — clorură de potasiu drept catalizator.

C i a n u r i. Acidul cianhidric formează săruri cu metalele numite cianuri. Cianurile pot fi simple şi complexe.

Cianurile se obţin prin acţiunea dicianului sau a acidului cianhidric asupra unui metal, hidroxid sau carbonat, sau prin încălzirea unui amestec de carbon şi carbonaţi cu cianamidă de calciu, prin calcinarea unor substanţe organice cu azot în prezenţa unui metal etc. :

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCN$$

Cianurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase şi cianura de mercur (II) sînt solubile în apă, celelalte sînt greu solubile.

Cianurile simple sînt tot atît de toxice ca şi acidul cianhidric. Ionii CN^- au acţiune întîrzietoare asupra catalizatorilor de oxidare, din organism, inhibă o serie de fermentaţii. Cianurile alcaline şi cele alcalino-pămîntoase nu se descompun sub acţiunea căldurii.

Cianura de sodiu se prepară prin procedeul H. J. Castner. Într-o retortă de oţel se încălzeşte progresiv de la 300°C, la 700°C, sodiu metalic cu cărbune de lemn, în timp ce trece un curent de amoniac uscat :

$$NH_3 + Na \xrightarrow{300°C} NaNH_2 + 1/2\ H_2$$

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{400-500°C} Na_2CN_2 + 2H_2$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{600-700°C} 2NaCN$$

Un alt procedeu se bazează pe reacţia între amoniac, oxid de carbon şi carbonat de sodiu la temperatura de 600°C, în prezenţă de fier sau alt catalizator :

$$2CO + 2NH_3 = 2HCN + 2H_2O$$

$$2HCN + Na_2CO_3 = 2NaCN + CO_2 + H_2O$$

Cianura de potasiu se fabrică prin calcinarea hexacianoferatului (II) de potasiu izolat din masele de purificat gazul de iluminat, rezultat la distilarea cărbunilor. Se formează cianură de potasiu, carbură de fier carbon şi azot.

La temperatură obişnuită, NaCN, KCN şi RbCN cristalizează în reţeaua clorurii de sodiu, iar CsCN şi TlCN în cea a iodurii de cesiu. Cu ajutorul razelor X s-a stabilit că ionul CN^- se roteşte în reţea şi are o simetrie sferică cu raza de circa 1,92 Å. Aceasta este intermediară între razele ionilor Cl^- şi Br^-. Prin urmare NaCN poate forma cristale mixte cu NaCl şi NaBr.

La temperatură joasă (sub −10°C), ionul CN^- nu se mai poate roti în reţea : aceasta devine monoclinică. Ionii CN^-, ocupă locurile ionilor Cl^- din reţeaua NaCl şi sînt orientaţi paralel unii faţă de alţii.

Cristalul cianurii de argint este compus din lanţuri infinite de atomi de argint şi de grupe C≡N, aşa încît grupa CN este legată prin ambele ca-

pete de cîte un atom de metal —Ag—C—N—Ag—. Cianura de mercur (II) prezintă un caracter covalent. Este solubilă în apă și prezintă o conductibilitate foarte mică. Nu precipită cianură de argint cu soluția de azotat de argint. În consecință nu conține ioni Hg^{2+} și CN^-.

Cianurile sînt reducătoare, ele se oxidează la cianați:

$$CN^- - 2e \longrightarrow CN^+$$

$$CN^- + H_2O - 2e \longrightarrow OCN^- + 2H^+$$

Prin electroliza cianurilor cu electrozi de platină se formează la catod hidroxidul metalului și la anod amoniac și dioxid de carbon.

Cianurile greu solubile se dizolvă în exces de cianuri alcaline pentru a forma ioni complecși:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN_2]^-$$

Se cunosc următoarele tipuri de cianuri complexe: $[M(CN)_6]^{3-}$ (M^{III} = Fe, Co, Cr, Mn), $[M(CN)_4]^{2-}$ (M^{II} = Zn, Cd, Ni, Hg), $[M(CN)_4]^{3-}$ (M^I = Ag, Cu) și $[M(CN)_2]^-$ (M^I = Ag, Cu, Au).

Prin atacare cu acizi, ionii complecși nu sînt distruși deși acidul cianhidric este un acid slab. Natura legăturii în cianurile complexe, s-a discutat în lumina spectrelor Raman (R. Samoel și Jan Khan —1933), a teoriei rezonanței (L. Pauling), a electronegativităților ionilor centrali (J. Brigando —1946). S-au făcut reacții de schimb al ionului metalic central cu alți ioni metalici sau de transfer de electroni între ioni complecși cu grade de oxidare diferite ale ionului metalic central (A. G. Mac Diarmid și N. F. Hall — 1954).

Au putut fi preparați acizii corespunzători unor cianuri complexe. Astfel tratînd hexacianoferatul (II) de plumb sau de bariu cu acid sulfuric se obține acidul corespunzător, $H_4[Fe(CN)_6]$. Acesta este un acid puternic. Formează o sare oniu cu alcoolul $(H_2OR)_6$ $[Fe(CN)_6]$. Ionul hexacianoferat (II) se oxidează ușor sub acțiunea luminii în soluție apoasă:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \overset{h\nu}{\rightleftarrows} [Fe(CN)_5H_2O]^{3-} + CN^-$$

Într-un mod asemănător L. Gmelin (1822) a obținut acidul $H_3[Fe(CN)_6]$. Acesta este un triacid puternic. Au mai fost izolați acizii $H_3[Co(CN)_6]$, $H_4[Mn(CN)_6]$, $H_2[Pt(CN)_4]$, $H[Ag(CN)_2]$.

Acidul cianhidric și cianurile sînt otrăvuri puternice. O concentrație de 0,3 mg/l în aer este mortală. Acidul cianhidric se combină cu enzimele de oxidare din celule. Celulele conțin fier care formează cu ionii CN^- combinații complexe care nu mai au activitate catalitică. Otrăvirea se datorește încetării oxidării celulare. Celulele creierului mare care comandă respirația sînt foarte sensibile. Moartea se datorește paraliziei acestui centru nervos. Simptomele intoxicațiilor constau din dureri de cap, vărsături, palpitație, spasmuri. Acidul cianhidric este un insecticid foarte mult întrebuințat.

Ca antidot contra intoxicaţiilor cu cianuri se recomandă tiosulfatul de sodiu pentru a le transforma în tiocianaţi, hidroxidul de fier (II) pentru a le transforma în hexacianoferaţi (II) sau glucoza cînd cianurile se găsesc în stomac.

Acidul cianhidric se reţine în măştile de gaze prin adsorbţie pe cărbune activ impregnat cu săruri diferite (U.S. Patent — 1953).

Ionul CN^- nu formează cu sulfura de amoniu ioni SCN^- care dau o coloraţie roşie cu ioni Fe^{3+}. Pentru determinare cantitativă, ionul CN^- poate fi oxidat de hipocloriţi :

$$CN^- + OCl^- = Cl^- + OCN^-$$

şi apoi titrat ionul Cl^-. Au fost indicate metodele colorimetrice. Pentru determinări volumetrice se poate utiliza metoda J. Vohlard.

Unele cianuri complexe, ca de exemplu $K[Ag(CN)_2]$, $K(Au(CN)_2]$ se utilizează în procesul de obţinere a metalelor din minereuri.

Halogenurile cianului. Radicalul CN^- fiind donor de electroni sau nucleofil, tinde să se combine cu acceptorii de electroni ca de exemplu halogenii (tabelul 123).

Tabelul 123. **Proprietăţile fizice ale halogenurilor de cian**

Substanţa	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C	Densitatea (lichid)	Conductibilitatea electrică
FCN	—	−44	—	—
ClCN	−6,5	12,6	1,1963	$1 \cdot 10^{-6}$
BrCN	51,3	61,3	1,8633	$6,43 \cdot 10^{-5}$
ICN	146	—	2,59	$0,004 \cdot 10^{-4}$

Fluorura de cian FCN. Se obţine prin acţiunea fluorurii de argint asupra iodurii de cian în tub închis, la 200°C, condensînd gazul la −70°C :

$$CNI + AgF = CNF + AgI$$

Se mai poate obţine prin piroliza la 1300°C a trifluorurii de cianuril $C_3N_3F_3$ (F. S. Fawcett şi R. D. Lipscomb — 1964). Acest compus a fost obţinut de F. Kober şi C. I. Grundmann (1959) şi este un compus hexaciclic.

Clorura de cian ClCN. A fost separată de J. L. Gay-Lussac (1815). Se poate prepara în stare gazoasă prin acţiunea clorului sau cloraminei asupra unei soluţii de cianură de potasiu :

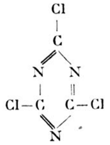
$$KCN + Cl_2 = KCl + CNCl$$

Este un gaz toxic, care produce tuse şi este lacrimogen. Cu bazele formează clorură şi cianat. În tub închis gazul se polimerizează într-un trimer $(ClCN)_3$.

În stare lichidă se prepară prin acțiunea clorului asupra cianurii de sodiu pulverizată în apă la — 20°C. Lichidul este puternic lacrimogen și iritant pentru căile respiratorii. Reacționează cu apa în prezența acidului clorhidric :

$$ClCN + 2H_2O = CO_2 + NH_4Cl$$

Prin acțiunea clorului asupra acidului cianhidric sau asupra cianurii de mercur (II) se obține clorura de cian solidă. Se mai obține prin polimerizarea celei gazoase în prezența triclorurii de aluminiu anhidre (J. P. M e t c a l f e — 1945). Densitatea de vapori corespunde tetramerului $(ClCN)_4$. Pe baza spectrului în infraroșu și a reacției cu amoniacul cu care formează melamină și cu apa cu care formează acid cianic i s-a atribuit o formulă hexaciclică.



Bromura de cian BrCN. A fost preparată de G. S. S é r u l l a s (1827) prin acțiunea bromului asupra cianurii de mercur (II). Se prepară prin acțiunea acidului sulfuric asupra bromurii de sodiu în prezența acidului cianhidric și trecînd un curent de clor în soluție.

Se prezintă sub formă de ace cu miros picant, lacrimogen și toxic. Cu bazele formează un amestec de bromură și bromat care se descompune în dioxid de carbon și amoniac.

Încălzind cianură de argint sau acid cianhidric cu brom se obține trimerul $(BrCN)_3$ sub forma unui solid puțin solubil în eter.

Iodura de cian ICN. A fost semnalată de H. D a v y în anul 1816. Se obține prin acțiunea iodului asupra cianurii de sodiu. Este un compus cristalin solubil în apă. Nu conduce curentul în nici un dizolvant. Și în acest caz se cunoaște trimerul sau iodura de cianuril $(ICN)_3$.

D i o x i c i a n u l $(OCN)_2$. A fost pus în evidență de L. B i r k e n b a c h și K e l l e r m a n n (1925).

Se obține prin acțiunea iodului asupra oxicianatului de argint în tetraclorură de carbon sau prin acțiunea bromurii de cian asupra oxidului de argint (H. H u n t — 1932) :

$$2AgNCO + I_2 \rightleftarrows 2AgI + (NCO)_2$$

La temperatura obișnuită este un gaz. Se solidifică la — 12°C. Dioxicianul pune în libertate iodul din iodură și dizolvă metalele. Este un pseudo-

halogen cu proprietăți între fluor și clor. Se pot atribui acestei substanțe, formulele tautomere :

$$\begin{array}{ccc} N=C=O & O-C\equiv N & O-N\equiv C \\ | & | & | \\ N=C=O & O-C\equiv N & O-N\equiv C \end{array}$$

Dioxicianul este puțin cunoscut însă combinații ca : $P(OCN)_3$ și anumiți complecși metalici sînt cunoscuți. Acești complecși se prepară din halogenuri prin interacțiune cu AgOCN în benzen sau NH_4OCN în acetonitril sau SO_2 lichid. În acești compuși fie oxigenul fie azotul poate fi legat de alți atomi. În general aproape toate nemetalele se leagă de grupa OCN, prin azot.

Oxicianul se poate uni cu halogenii spre a da pseudohalogeni micști. Se cunoaște cloro-oxicianul, care este un dimer $(OCNCl)_2$, bromo-oxicianul OCNBr, care se pare că este în echilibru cu dimerul său :

$$2(OCNBr) \rightleftarrows (OCNBr)_2$$

și iodo-oxicianul care este un dimer $(IOCN)_2$. Compușii cu brom și iod hidrolizează după reacția :

$$6OCNBr + 4H_2O = 3Br_2 + N_2 + 4CO_2 + 2CO(NH_2)_2$$

Pun în libertate iodul din ioduri în soluție neutră :

$$OCNX + 2KI = I_2 + KOCN + KX$$

Acidul oxicianic CNOH. A fost studiat de F. Wöhler în anul 1822.

Prin descompunerea acidului cianuric $(CNOH)_3 \cdot 2H_2O$ și condensarea vaporilor la temperatură joasă rezultă acidul oxicianic. Se mai obține prin acțiunea fosgenului asupra amoniacului la temperatură joasă.

Acidul oxicianic este un lichid vezicant, cu miros înțepător și lacrimogen.

Se solidifică la — 79°C și fierbe la — 64°C.

Pentru structura acidului oxicianic ar fi posibile două formule : $N\equiv C-OH$ acid oxicianic și $O=C=NH$ (carbimidă) acid izooxicianic. Spectrele indică o structură liniară a grupei (NCO). Legătura cu atomul de hidrogen face un unghi mai mic de 90° cu linia celor trei atomi. Studii de raze X indică pentru sărurile alcaline o structură de tipul $O=C=N-M$ (M. Bassières — 1938), iar determinările magnetice pentru ionul respectiv, o structură $N\equiv C-O^-$ (J. Goubeau — 1935). Spectrul Raman al sării de argint, de mercur, al acidului liber și al esterilor, prezintă indicații pentru o structură oxicianică, pe cînd spectrul oxicianaților alcalini pledează pentru o structură izooxicianică.

Acidul cianuric $(CNOH)_3 \cdot 2H_2O$ și ciamelida (CNOH) sînt produși de polimerizare ai acidului oxicianic.

Acidul cianic este foarte solubil în apă cu caracter acid. Este un acid slab ($pK = 3{,}8$). În soluție acidă concentrată hidrolizează :

$$OCN^- + 2H^+ + H_2O = CO_2 + NH_4^+$$

Formează săruri numite oxicianaţi. Oxicianaţii se obţin prin oxidarea cianurilor în soluţie, cu peroxizi alcalini, cu perhidrol, cu oxid de plumb, cu hipocloriţi sau prin electroliză în soluţie alcoolică cu catod de mercur :

$$PbO + KCN = Pb + KOCN\ (aq)$$

Oxicianaţii de plumb, cupru, argint, mercur sînt greu solubili. Oxicianaţii se descompun termic pe măsură ce creşte temperatura conform reacţiilor :

$$5OCNNa = 3CNNa + Na_2CO_3 + CO_2 + N_2$$

$$4OCNNa = 2CNNa + Na_2CO_3 + CO + N_2$$

Există complecşi cu ionul oxicianat ca ligand $[Ag(OCN)_2]^-$.

Prin amestecarea unei soluţii concentrate de oxicianat de potasiu şi clorură de amoniu se obţine oxicianatul de amoniu, NH_4OCN din care prin încălzire la 100°C s-a făcut prima sinteză organică a ureei (F. W ö h l e r — 1928). Prin încălzirea ureei se obţine acidul cianic, care prin polimerizare formează ciamelida cu structură probabilă :

$$-NH-CO-NH-CO-$$

Acidul fulminic CNOH. A fost descoperit de H o w a r d în anul 1800. J. L. G a y-L u s s a c în anul 1824 a semnalat izomeria oxicianatului şi fulminatului de argint. S c h o l l (1890) a propus formula CNOH.

Se obţine prin acţiunea acidului sulfuric asupra fulminatului de sodiu. Acidul este stabil în soluţie apoasă. Este toxic. În privinţa structurii, s-a admis o tautomerie (S i g w i c k s —1939). Astăzi se admite structura :

$$:\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{N}-OH$$

Formează săruri simple (de argint, mercur etc.) şi fulminaţi dubli ca de exemplu $Na_4[Fe(CNO)_6]\cdot 18H_2O$.

Fulminatul de mercur se prepară prin tratarea nitrometanului sodat cu o sare de mercur :

$$2H_2CNO_2Na + Hg(NO_3)_2 = [H_2CNO_2]_2Hg + 2NaNO_3$$

$$[H_2CNO_2]_2\,Hg = [C\equiv NO]_2\,Hg + 2H_2O$$

Fulminatul de mercur $(CNO)_2Hg\cdot 1/2\ H_2O$, explodează la încălzire şi lovire. Se utilizează ca amorsă.

Combinaţii tiocianice. Analog acizilor oxicianic şi izooxicianic, se cunosc acizii tautomeri tio- şi izotiocianic : $N\equiv C-SH$ şi $HN=C=S$. Prima formă se cunoaşte în cazul acesta în stare liberă pe cînd în cazul compuşilor cianici situaţia este inversă. Se cunosc, de asemenea, ditio şi diselenodicianul : $(SCN)_2$ şi $(SeCN)_2$. Aceste combinaţii conţin radicalul monovalent SCN^- (sulfocian sau rodan). Numele rodan înseamnă roşu şi vine de la culoarea roşie pe care o dau ionii Fe^{3+} cu tiocianaţii alcalini.

Radicalul SCN^- se aseamănă cu halogenii şi poate fi considerat ca un pseudohalogen.

Ditiocianul $(SCN)_2$. E. Söderbäck (1919) l-a izolat prin acţiunea iodului asupra tiocianaţilor de plumb, argint sau mercur în eter absolut :

$$Pb(SCN)_2 + I_2 = PbI_2 + (SCN)_2$$

Se poate utiliza şi bromul în disulfura de carbon în locul iodului la temperatură joasă (—70°C). Se poate prepara prin acţiunea bromului sau a tetraacetatului de plumb asupra acidului tiocianic sau sărurilor în dizolvanţi organici anhidri.

Se mai poate prepara prin electroliza la temperatură joasă a tiocianaţilor alcalini (A. J. Melnikov — 1940).

$$(SCN)_2 + 2e = 2SCN^- \qquad E° = 0,77\ V$$

Este un lichid galben care se descompune şi devine roşu. Vaporii lasă un reziduu roşu de paratiocian $(SCN)_n$. Hidrolizează cu apa :

$$(SCN)_2 + H_2O = NCSO^- + SCN^- + 2H^+$$

Ionii $NCSO^-$ se descompun formînd ioni SO_4^{2-} şi CN^-. În soluţii diluate se găseşte ca dimer (F. Sèel — 1953), în soluţii concentrate se polimerizează. Este un pseudohalogen cu proprietăţi între brom şi iod, deci este deplasat de clor şi brom din tiocianuri şi el deplasează iodul din ioduri.

$$(SCN)_2 + 2I^- \rightleftarrows I_2 + 2SCN^-$$

Ca şi iodul, poate fi titrat cu tiosulfat :

$$2S_2O_3^{2-} + (SCN)_2 = S_4O_6^{2-} + 2SCN^-$$

Ditiocianul este un oxidant. Atacă metalele (Sn, Zn, Cd, Hg, Au, Ag) în dizolvanţi organici dînd tiocianaţi.

Acidul tiocianic HSCN. Acidul liber poate exista în stomac. Tiocianatul de sodiu se găseşte în saliva fumătorilor, în urină şi în anumite ţesuturi vegetale.

Se obţine prin tratarea unei suspensii de tiocianat de plumb sau mercur cu un curent de hidrogen sulfurat :

$$Pb(SCN)_2 + H_2S = PbS + 2HSCN$$

Se mai poate prepara prin acţiunea acidului sulfuric asupra tiocianaţilor alcalini de amoniu sau de bariu. Din apele reziduale de spălare a gazului de iluminat sau a gazelor cuptoarelor înalte se separă tiocianatul de amoniu care reacţionează cu sulfat acid de potasiu :

$$2NH_3 + CS_2 = NH_4SCN + H_2S$$

$$NH_4SCN + KHSO_4 = HSCN + NH_4KSO_4$$

Acidul tiocianic este un lichid incolor cu gust acid. Este mai puţin toxic decît acidul cianhidric. Se solidifică la — 110°C. Lichidul se polimerizează

peste $-50°C$ şi fierbe la 102,5°C. Este solubil în apă şi în dizolvanţi organici. Este un acid puternic $pK = 0,63 - 2,72$. Din spectrele de microunde s-au determinat distanţele $H-N = 1,01$ Å, $C-S = 1,557$ Å, N-$C = 1,218$ Å şi unghiul $H - N - C = 136°$.

Ar fi posibile trei formule ca şi pentru acidul cianic. Nu s-a putut izola izomerul sulfurat corespunzător acidului fulminic. Deci rămîn formulele:

$$N \equiv C - S - H \qquad S = C = NH$$

A doua este forma izo. Raza ionului $SCN^- = 2,17$ Å a fost dedusă din măsurători de parachor. Raza ionică intermediară între valorile teoretice, pledează pentru coexistenţa celor două formule. Acidul izotiocianic nu a fost izolat.

Acizii puternici îl descompun eliberînd HCN şi alţi produşi de oxidare ca CO_2 sau COS şi polimeri. Ionul tiocianic poate fi oxidat după schema:

$$SCN^- + 4H_2O - 6\,e = SO_4^{2-} + CN^- + 8H^+$$

Iodatul şi cloratul de potasiu îl oxidează astfel după reacţia:

$$2SCN^- + 3IO_3 + 2H^+ + Cl^- = 2SO_4^{2-} + 2ICN + ICl + H_2O$$

Acidul tiocianhidric atacă metalele. Cu zincul de exemplu formează hidrogen sulfurat.

Tiocianaţii sau *rodanaţii*. Acidul tiocianic formează săruri de tipul MSCN. Acestea se obţin prin acţiunea sulfului sau a unei polisulfuri asupra unei cianuri, asupra acidului cianhidric sau dicianului:

$$KCN + S = KSCN$$

Tiocianaţii mai rezultă din acţiunea disulfurii de carbon asupra amoniacului, prin deshidratarea tiocarbamatului de amoniu sau din hidratarea ureei. Aceste săruri se mai obţin prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra cianamidei sau atacînd hexacianoferaţii (II) cu un carbonat alcalin în prezenţa sulfului.

Tiocianaţii sînt în general săruri solubile. Sînt greu solubili în apă tiocianaţii de mercur, cupru şi aur, iar cel de plumb este destul de puţin solubil.

Tiocianatul de mercur (II), arde cînd este aprins, lăsînd un reziduu voluminos compus din cărbune, azot şi sulf (şerpii lui Faraon).

Prin tratarea unei soluţii care conţine ioni de argint cu un tiocianat solubil se formează tiocianat de argint insolubil AgSCN. Pe această reacţie se bazează o metodă de determinare volumetrică a argintului după J. Volhard. Drept indicator în această titrare serveşte azotatul de fier (III). Cu un mic exces de ioni SCN^- se formează $Fe(SCN)_3$ roşu şi solubil în apă.

Tiocianaţii pot fi desulfuraţi de ionii Fe^{2+}, de hidrogen etc. Oxizii metalici îi desulfurează şi îi oxidează la cianaţi. Tiocianaţii sînt reducători

mai ales în mediu alcalin. În mediu acid se formează $(SCN)_2$. În mediu acid sînt reduşi: permanganaţii, iodaţii, acidul azotic concentrat, apa oxigenată.

Dintre ionii complecşi se indică cei cu mercurul şi argintul : $[HgSCN]^+$, $[Hg(SCN)_3]^{2-}$, $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, $[Ag(SCN)_2]^-$, $[Ag(SCN)_3]^{2-}$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$. Se cunosc polimeri ai acidului tiocianic $(CNSH)_2$, $(CNSH)_3$, $C_3N_3HS_3$.

Cianamida. H_2N-CN. A fost descoperită de B i n e a u în anul 1839.

Se obţine pe cale industrială prin acţiunea acidului azotic sau sulfuric asupra cianamidei de calciu. (S. S h i b u y a şi T. I d o — 1952).

Se mai poate obţine din tiouree prin eliminarea hidrogenului sulfurat la încălzire cu oxid de mercur sau de plumb :

$$H_2N - CS - NH_2 + PbO = H_2N - C \equiv N + PbS + H_2O$$

sau din uree prin deshidratare cu clorură de tionil.

Cianamida de calciu a fost preparată de A. F r a n k şi N. C a r o (1898) prin încălzirea carburii de calciu cu azot, la 800°C :

$$CaC_2 + N_2 = C + CaCN_2$$

Prin această reacţie se fixează azotul atmosferic. Cianamida de calciu prin hidroliză formează carbonat de calciu şi amoniac.

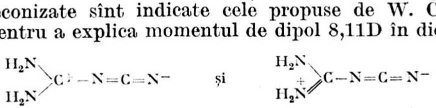
Este un solid cristalin care se topeşte la 40°C şi fierbe la 143—144°C. Are momenul de dipol 4,52 D în dioxan. Cianamida hidrolizează în uree sub 60°C şi la un $pH < 7,07$. Este un compus amfoter care se poate combina atît cu acizii cît şi cu bazele. Aceste proprietăţi se explică prin echilibrul : (Y. O t a g i r i — 1949).

$$HN = C = NH \rightleftarrows N \equiv C - NH_2$$

Constantele fizice reflectă asociaţii ale moleculelor de cianamidă. Momentul de dipol în dioxan implică o stare de rezonanţă de forma $R - C^+ = N^-$ (W. C. S c h n e i d e r — 1950).

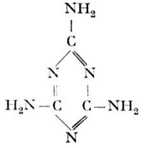
Proprietăţile chimice sînt determinate de prezenţa grupelor nitril şi amină care pot reacţiona separat. Hidrogenul născînd o transformă în melamină şi amoniac. Hidrogenul sulfurat şi sulfura de amoniu o transformă în tiouree. Cu amoniacul se transformă în guanidină. Cu hidroxizii se transformă în acid carbonic şi amoniac.

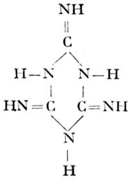
Prin condensarea cianamidei se obţine dicianamida $C_2H_4N_4$. Dintre formulele preconizate sînt indicate cele propuse de W. C. S c h n e i d e r (1950) pentru a explica momentul de dipol 8,11D în dioxan la 30°C :



Tricianamida (melamina) $C_3H_6N_6$ se obţine industrial prin încălzirea cianamidei sub presiune în prezenţa amoniacului gazos sau lichid.

Prin curgere într-un dizolvant organic la temperatura de 150—350°C se formează trimerul. Pentru melamină s-au propus structurile ciclice:





CARBORANII

Din cauza lipsei de electroni ai borului, hidrurile de bor își datoresc stabilitatea unor legături tricentrice mai ales cînd unul dintre cele trei centre este atomul de hidrogen. Pentru același motiv se formează structuri cu fețe triunghiulare de atomi de bor.

Structurile unor hidruri de bor de aceste tipuri nu sînt stabile decît dacă acestea primesc electroni și se comportă ca anioni ca exemplu: $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $(B_{10}H_{10})^{2-}$și $B_3H_8^-$ (H. C. Longuet — Higgins și M. de V. Roberts — 1955; A. R. Pitochelli și Hawthorne — 1960—1963). Poliedrul molecular al boranilor se obține teoretic prin adiția unor grupe BH sau B_2H_2 la boranii inferiori. În locul acestor radicali s-a utilizat acetilena. Astfel de exemplu, boranului $(B_{12}H_{12})^{2-}$ i-ar corespunde carboranul $(C_2B_{10}H_{12})$ și boranului B_6H_{10} i-ar corespunde $B_4C_2H_8$.

Hidrocarboranii cunoscuți, corespund seriei $C_2B_nH_{2+n}$ $n = 10$, 9, 8, 7, 6. S-au obținut și compuși cu $n \leqslant 5$.

Dodecahidrodicarbodecaboranul $C_2B_{10}H_{12}$ a fost primul carboran obținut prin reacția acetilenei cu decaboranul $B_{10}H_{14}$. Decaboranul reacționează cu derivați acetilenici după ce reacționează cu o bază Lewis (L) ca acetoniltrilul, sulfura de etil etc., pentru a deplasa hidrogenul:

$$B_{10}H_{14} + 2L = B_{10}H_{12}L_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}L_2 + R - C \equiv C - R' = R - \underset{\diagdown\; B_{10}H_{10} \;\diagup}{C \equiv C} - R' + H_2 + 2L$$

Carboranii se mai pot obține prin descărcări electrice într-un amestec de boran și acetilenă (I. Shapiro, C. D. Good și R. E. Williams — 1962):

$$B_5H_9 + C_2H_2 \xrightarrow{\text{desc. electr}} B_3C_2H_5, B_4C_2H_6, B_5C_2H_7 \quad \text{etc.}$$

Structura dodecahidrodicarbodecaboranului se vede în fig. 256.

Cercetări de rezonanță magnetică nucleară arată că acesta este un metacompus şi nu ortocompus ca în fig. 256 (H. Schroeder şi G. D. Vickers (1964). Calcule de orbitali moleculari au prevăzut stabilitatea mai mare a izomerului meta (R. H. Hoffman şi W. N. Lipscomb — 1963).

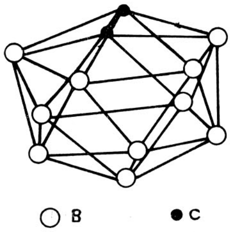


Fig. 256

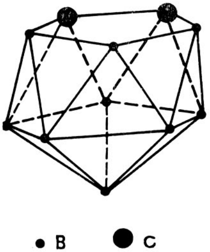


Fig. 257

Dicarbodecaboranul dă reacții de substituție în care se formează compuşi de tipul $C_2B_{10}H_{12-n}Cl_n$ sau $C_2B_{10}H_{12-n}Br_n$, unde $n = 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11$.

Prin încălzirea dicarbodecaboranului cu o soluție alcoolică a unei baze puternice se obține anionul nonaborodicarboranul :

$$C_2B_{10}H_{12} + C_2H_5O^- + 2\ C_2H_5OH = (C_2B_9H_{12})^- + B(OC_2H_5)_3 + H_2$$

Sarea alcalină a acestui compus încălzită la 110—150°C cu acizi anhidri AH se transformă în acidul $C_2B_9H_{13}$, care pierde hidrogen pentru a forma dicarboranul $C_2B_9H_{11}$. Prin acțiunea hidrurii de sodiu asupra sa, s-ar forma ionul $(C_2B_9H_{11})^{2-}$ (fig. 257), care formează cu metale ca fier, mangan, reniu compuşi „sandwich" de forma $(C_2B_9H_{11})Fe(C_2B_9H_{11})$ (A. H. Maki şi E. Berry — 1965). Se mai cunosc următorii carborani $C_2B_8H_{10}$, $C_2B_7H_{13}$, $C_2B_7H_9$, $C_2B_6H_8$, $C_2B_4H_8$, $C_2B_4H_6$, $C_2B_3H_6$, $C_2B_2H_4$ etc.

SILICIUL

Simbol : Si ; Z = 14 ; Masa atomică : 28,086

Siliciul a fost izolat de J. J. Berzelius în anul 1822. H. Davy l-a obținut în anul 1809 prin acțiunea potasiului asupra silicei. El n-a putut izola metalul pe care l-a numit siliciu. H. Sainte Claire Deville (1857) l-a obținut prin acțiunea sodiului asupra sticlei.

Stare naturală. Siliciul nu se găsește în stare nativă în scoarță, deși intră într-o proporție de 27,2% sub formă de silice și silicați.

Cuarțul, modificația stabilă a dioxidului de siliciu, se găsește uneori în stare pură sub formă de cristale incolore, hexagonale, numite cristal de stîncă. Există varietăți colorate: ametistul violet, citrinul galben, morionul negru, cuarțul fumuriu de culoare brună și cuarțul trandafiriu.

Cuarțul este un component al granitului. Prin dezagregarea granitului sub influența intemperiilor, cuarțul antrenat de apa ploilor în rîuri și mări se depune sub formă de nisip. Mica și feldspații, alți componenți ai granitului, sînt silicați.

Feldspații sînt aluminosilicați de sodiu, potasiu sau calciu. Ortoza $KAl(Si_3O_8)$ este un feldspat monoclinic. Albitul $NaAl(Si_3O_8)$ este un feldspat triclinic.

Feldspatoizii sînt feldspați mai săraci în siliciu. Se cunoaște de exemplu nefelinul $NaAl(SiO_4)$ și sodalitul $3NaAl[SiO_4] . NaCl$.

Micile sînt silicați de aluminiu, sodiu, potasiu sau litiu, care conțin adesea magneziu și fier. Mica potasică $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ se numește muscovit și mica feromagneziană se numește biotit $K(Mg, Fe)_3 (HO, F)_2 [AlSi_3O_{10}]$.

Prin acțiunea apei, silicații se alterează și se transformă în hidrosilicați. Din olivină $(Mg, Fe)_2(SiO_4)$ în care magneziul este parțial înlocuit cu fier s-a format serpentina $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Natrolitul $Na_2Al_2(Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$, un zeolit, s-a format pe aceeași cale.

Sub influența apei și a acidului carbonic silicații pierd elementele alcaline și alcalino-pămîntoase rămînînd silicați hidratați, dintre care caolinitul $Al_4[Si_4O_{10}(OH)_8]$ și mont-morilonitul $Al_2[Si_4O_{12}(OH)_2] \cdot nH_2O$ sînt cei mai importanți. Caolinitul impurificat cu silicat de fier constituie argilele. Silicații bazici de aluminiu se dezagregă rezultînd diaspor AlO_2H, hidrargilit $Al(OH)_3$ și rămîne nisipul în apa rîurilor, lacurilor și mărilor.

Acidul silicic coloidal se găsește în apele hidrotermale. Prin evaporare se depune un gel de SiO_2 care se solidifică. Opalul este SiO_2 amorf și hidratat cu învelișuri concentrice colorate, agatul este multicolor, onixul are dungi albe și negre, calcedonia este galbenă și crisoprazul verde.

Siliciul se găsește în aproape toate vegetalele. Gramineele sînt foarte bogate în silice. Și organismele animale conțin silice. Scheletul infuzoriilor și diatomeelor este format din silice. Depozitele fosile ale acestor schelete formează kieselgurul sau pămîntul de infuzorii.

Obținere. Din cauza afinității mari față de oxigen și alte nemetale, obținerea siliciului este dificilă. Căldura de formare standard ΔH° a unor compuși binari ai siliciului atestă stabilitatea mare a acestora (tabelul 124).

În consecință, elementul este pus în libertate numai de către reducători puternici ca potasiu, sodiu, aluminiu, magneziu, carbon.

J. J. Berzelius (1824) a realizat reacţia de reducere a hexafluorosilicatului de potasiu cu potasiu metalic :

$$4K + K_2[SiF_6] = Si + 6KF$$

Tabelul 124. **Căldura de formare standard a unor compuşi ai siliciului**

Compusul	Starea	$\Delta H°$, kcal/mol
SiF_4	gaz	−370
$SiCl_4$	gaz	−145,7
$SiBr_4$	lichid	− 95,1
SiO_2 cuarţ	solid	−205,4
Si_3N_4	solid	−179,3

Phipson (1864) a obţinut siliciul prin încălzirea la roşu a unui amestec de silice şi magneziu metalic :

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

Reziduul topit se tratează succesiv cu acid clorhidric, fluorhidric şi sulfuric, care dizolvă oxidul de magneziu şi silicea neatacată.

Industrial, silicea, se reduce în cuptorul electric cu cărbune. Au loc reacţiile :

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

$$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO$$

S-a utilizat şi carbura de calciu, drept reducător :

$$3SiO_2 + 2C_2Ca = 3Si + 2CaO + 4CO$$

Dioxidul de siliciu poate fi redus cu aluminiu în exces :

$$4Al + 3SiO_2 = 3Si + 2Al_2O_3 \qquad \Delta H = -162 \text{ kcal}$$

Siliciul format se dizolvă în aluminiu ; la răcire, siliciul se separă în stare cristalină. Aluminiul în exces se dizolvă în acid clorhidric.

Hexafluorosilicatul de potasiu prin topire cu aluminiu separă siliciu :

$$3K_2[SiF_6] + 4Al = 3Si + 6KF + 4AlF_3$$

Masa topită se sfarmă şi se tratează cu acid clorhidric. Prin filtrare se separă siliciul.

Prin acţiunea zincului topit asupra hexafluorosilicatului de potasiu, se obţine siliciu cristalizat, după îndepărtarea excesului de metal prin distilare şi tratarea reziduului cu acizi diluaţi.

Tetraclorura de siliciu în stare de vapori reacţionează cu vaporii de zinc într-o aparatură de cuarţ obţinîndu-se siliciu indicat pentru diode redresoare (D. W. Lyon, C. M. Olson, E. D. Lewis — 1949):

$$SiCl_4 + Zn = Si + 2ZnCl_2$$

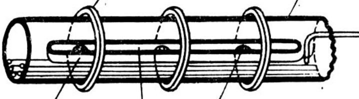


Fig. 258

Iodura de siliciu foarte pură se disociază la 1000°C şi siliciul se depune pe un fir de tantal încălzit. Se obţine prin această metodă siliciu foarte pur (Rubin —1956).

Rezultate bune se obţin plecînd de la monosilan SiH_4. Tetraclorura de siliciu reacţionează cu hidrura de litiu şi aluminiu. Se formează SiH_4. Elementele care nu formează hidruri gazoase, se elimină în acest fel:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 = AlCl_3 + LiCl + SiH_4$$

În exces de $LiAlH_4$ nu se formează diboran volatil care ar impurifica monosilanul, ci are loc formarea unei borohidruri de litiu nevolatile:

$$LiAlH_4 + BCl_3 = LiBH_4 + AlCl_3$$

Purificarea siliciului. Siliciul obţinut în metalurgie (95%) se purifică prin tratare cu acizi şi se obţine silicea 99,5—99,8%. Trecerea printr-o halogenură şi descompunerea termică a acesteia reduce impurităţile de la 10^{-2} la 10^{-4}. Pentru scopuri electronice, impurităţile trebuie să fie sub 10^{-8}. Prin metoda topirii zonare P. H. Keck şi W. Van Horn (1953), H. C. Theuerer (1955) au obţinut monocristale de 25 cm. Metoda prezintă dificultăţi, din cauza punctului de topire ridicat al siliciului. O diagramă schematică a topirii zonare se vede în fig. 258. Stadiile de purificare se urmăresc prin măsurători de rezistivitate (100 Ω cm pentru monocristale cu bor sau fosfor în concentraţie de $5 \cdot 10^{-9}$).

Proprietăţi fizice. Izotopii stabili ai siliciului sînt ^{28}Si(92,27%), ^{29}Si(4,68%) şi ^{30}Si (2,07%). Are raza ionică 0,41Å cuprinsă între cea a aluminiului şi a fosforului $r_{Al^{3+}} > r_{Si^{4+}} > r_{P^{5+}}$. Electronegativitatea siliciului este 1,8. După G. Herzberg configuraţia electronică a moleculei Si_2 este: $KKLL\ (\sigma_g 3s)^2\ (\sigma_u 3s)^2\ (\sigma_g 3p)^2\ (\pi_u 3p)^2;\ ^3\Sigma_g^-$. Siliciul cristalizează în sistemul cubic. El posedă reţeaua diamantului. Existenţa varietăţii amorfe este contestată. Distanţa Si—Si în cristal, cea mai mică, este de 2,35Å. O formă hexagonală este instabilă.

O structură grafitică lipseşte la siliciu deoarece acesta nu prezintă tendinţa de a forma legături $p\pi$ cerute de grafit.

Siliciul formează legături multiple de tip $d\pi - p\pi$ într-o serie de compuşi. Scurtarea legăturii Si—N în H_3SiNCS se pune pe seama legăturii π (D. R. Jenkins, R. Kewley şi T. Sugden — 1962). Densitatea siliciului este funcţie de impurităţi. La 20°C are valoarea 2,31 g/cm³. Siliciul se deformează greu. Este foarte casant. Are duritatea 7 în scara Mohs. Nu este ductil. Este cu atît mai casant cu cît este mai pur. Volumul siliciului creşte la solidificare. Punctul său de fierbere este 2477°C şi cel de topire 1412°C. Aceste valori depind de impurităţi. Are conductivitatea termică 0,30 cal/cm.s. grd, la 20°C. Siliciul este un element diamagnetic. Siliciul se dizolvă în metale topite (Al, Ag). La răcire aceste soluţii separă siliciu cristalizat.

Proprietăţile semiconductoare ale siliciului au fost descoperite de Wilson în anul 1939. La 300°K rezistivitatea siliciului de puritate absolută este 63.10^3 Ω cm. Impurităţile donoare formate din antimoniu şi fosfor transformă cristalul în siliciu semiconductor de tip *N* şi cele acceptoare cum sînt borul, aluminiul, galiul şi chiar aurul în siliciu semiconductor de tip *P*. Banda interzisă are o valoare de 1,1 la 1,2 eV. Joncţiunile NPN sau PNP se utilizează ca elemente ale celulelor fotoelectrice şi ca amplificatori. Cristalele de siliciu îmbogăţite în impurităţi *P* sau *N* sînt utilizate ca redresori (E. M. Conwell — 1952).

Proprietăţi chimice. Combinaţiile siliciului sînt aproape exclusiv combinaţii covalente. În majoritatea combinaţiilor, siliciul se găseşte într-o stare excitată ns^1np^3 care îi permite să formeze patru legături covalente normale.

Siliciul se combină cu halogenii. Fluorul atacă siliciul la temperatura obişnuită cu incandescenţă, pe cînd ceilalţi halogeni îl atacă la o temperatură din ce în ce mai înaltă. Siliciul „amorf" arde în curent de oxigen :

$$Si + O_2 = SiO_2\ (\alpha - \text{cuarţ}) \qquad \Delta H = -208{,}3\ \text{kcal/mol}$$

O peliculă de dioxid împiedică reacţia în continuare. Oxidarea depinde de starea de diviziune. Siliciul formează cu azotul între 1300 şi 1400°C azoturi Si_3N_4 şi Si_2N_3. Se cunosc o serie de compuşi ai siliciului cu metalele. Siliciurile metalelor refractare prezintă mare importanţă ca materiale anticorozive. Acestea se prepară prin topirea directă a siliciului cu metalul, prin reducerea oxidului metalic cu siliciu, prin reducerea oxidului metalic şi a silicei cu carbon etc.

Siliciurile (tabelul 125) sînt compuşi de tipurile MSi, MSi_2 şi M_2Si. Atomul de siliciu are un volum prea mare pentru a intra în interstiţiile reţelei metalice, deci soluţiile solide care conţin siliciu se obţin prin substituirea atomilor metalici. În consecinţă siliciurile au o mare varietate de tipuri de structuri cristaline.

Siliciurile hidrolizează uşor cu acizii diluaţi, însă produşii sînt mai complecşi decît în cazul carburilor. În reacţia :

$$Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4$$

Tabelul 125. **Siliciuri refractare**

Siliciuri	Sistemul cristalin	Densitatea	Punctul de topire °C
$TiSi_2$	Ortorombic	4,4	1540
VSi_2	Hexagonal	4,7	1750
Nb_4Si	Hexagonal		2600±100
$NbSi_2$	Hexagonal	5,3	1950
$TaSi_2$	Hexagonal	8,8	2400
$CrSi_2$	Hexagonal	4,4	1570
$MoSi_2$	Pătratic	6,2	1870
WSi_2	Pătratic	9,3	2150
Th_3Si_2	Pătratic	—	1700

se obţine o varietate de compuşi cu hidrogenul de la SiH_4 pînă la Si_6H_{14}. Multe siliciuri sînt supraconductoare. Siliciurile au luciu metalic. Siliciurile FeSi, CrSi, MnSi, CoSi şi NiSi care cristalizează în sistemul cubic conţin poliedre cu numărul de coordinaţie şapte. Alături de ferosiliciu, şi aliajele de calciu-siliciu se utilizează ca dezoxidanţi.

Nu se cunosc siliciurile de Na, K, Rb, Cs, Al, Sn, Pb, Ag, Au, Zn, Cd, Hg.

La roşu, siliciul reacţionează lent cu vaporii de apă :

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$$

Reacţionează însă violent cu hidroxizii alcalini după o slabă încălzire :

$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2$$

Siliciul reacţionează cu fluorurile şi oxifluorurile, formînd tetrafluorură de siliciu :

$$3Si + 4PF_3 = 3SiF_4 + P_4$$

$$Si + 2SeOF_2 = SiF_4 + SeO_2 + Se$$

Siliciul este un reducător puternic şi cu excepţia oxizilor metalelor alcaline reduce la temperatură înaltă cei mai mulţi oxizi metalici :

$$4MgO + Si \overset{1300°C}{=} 2Mg + Mg_2SiO_4$$

$$4BaO + Si \overset{1200°C}{=} Ba_2SiO_4 + 2Ba$$

Siliciul reduce carbonaţii alcalini topiţi cu incandescenţă după reacţia :

$$Si + 2Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2CO$$

Un amestec de acid azotic şi acid fluorhidric dizolvă siliciul la cald :

$$Si + 2HNO_3 + 6\ HF = H_2[SiF_6] + NO + NO_2 + 3H_2O$$

Întrebuinţări. Siliciul se utilizează ca redresor şi tranzistor. Pentru a avea cristale redresoare se topeşte siliciu în forme într-un cuptor în vid. Din lingou se formează discuri care sînt tratate cu acid fluorhidric şi încălzite. Pe feţe se depune nichel ca suprafaţă conductoare (H. C. Torrey şi C. A. Whitmer — 1948). Siliciul se utilizează ca baterii solare. O suprafaţă mare de fotocelule PN transformă energia radiantă în curent electric. Siliciul poate fi amestecat cu materiale ceramice sau carbon şi arse spre a forma materiale cu rezistenţă mare şi materiale refractare. Poate fi utilizat ca un catalizator de antioxidare, ca electrod în titrările acido-bazice. Oglinzile de siliciu se utilizează în dentistică. Siliciul se utilizează la sinteza siliconilor, a siliciurilor, a aliajelor cu siliciu şi ca agent de dezoxidare a metalelor. În procedeul H. Bessemer are loc reacţia :

$$2FeO + Si = SiO_2 + 2Fe$$

Se utilizează ca ferosiliciu în industria oţelurilor. În acest caz siliciul reacţionează cu oxigenul. Aliajele ce conţin 10—15% siliciu au proprietăţi anticorosive. Se admite formarea pe suprafaţa metalului a unui strat protector de acid silicic.

COMBINAŢIILE SILICIULUI CU HIDROGENUL

Hidrurile saturate ale siliciului corespund formulei $Si_n H_{2n+2}$. Se cunosc termenii pînă la $n = 6$. Aceste combinaţii se numesc silani (A. Stock şi A. P. Kreşkov — 1916). Silanii cunoscuţi conţin numai legături simple Si—Si. Nu se cunosc compuşi cu legături duble sau triple Si—Si.

Silanii se obţin prin acţiunea acidului clorhidric, sulfuric sau fosforic asupra siliciurii de dimagneziu. Siliciura de dimagneziu se prepară prin topirea siliciului cu magneziu în cantităţi stoechiometrice.

Se obţine un amestec de silani care se separă prin distilare fracţionată după lichefiere cu aer lichid, sau prin cromatografie gaz-lichid (S. D. Gokhale şi W. L. Jolly — 1964).

Acidul clorhidric poate reacţiona cu o suspensie de siliciură de dimagneziu în diferiţi dizolvanţi. În amoniac lichid au loc reacţiile :

$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$$

$$Mg_3Si_2 + 6HCl = Si_2H_6 + 3\ MgCl_2$$

Tetraclorura de siliciu este redusă la monosilan de $LiAlH_4$ în eter (Finholt şi colab. 1947) :

$$SiCl_4 + LiAlH_4 = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl$$

Disilanul se obţine printr-o reacţie asemănătoare pornind de la hexaclorura de disiliciu.

Monosilanul şi disilanul sînt gaze incolore, cu miros respingător la temperatura obişnuită, iar ceilalţi termeni superiori sînt lichide (tabelul 126).

Tabelul 126. **Proprietăţi fizice ale silanilor**

Silanul	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Densitatea	1,44 (g)	2,86	0,74	0,825
Punctul de fierbere, °C	−111,4	− 14,3	53	108,4
Punctul de topire, °C	−184,72	−132,2	−117	− 84,3

Energia legăturii Si—H în monosilani este $E = 80{,}5$ kcal/mol. Monosilanul are o structură tetraedrică (simetrie T_d). Distanţa Si—H în monosilan este 1,55Å.

Stabilitatea silanilor scade pe măsură ce creşte masa lor moleculară. Prin încălzire silanii se descompun :

$$2SiH_4 \overset{420°C}{=} 2SiH_2 + 2H_2 = Si_2 + 4H_2$$

Disilanul se descompune la 300°C cu formare de monosilan, hidrogen, siliciu şi alte hidruri de siliciu (H. J. Emeléus şi Reid — 1939). Ca intermediari apar radicali liberi SiH_3, Si_2H_5. Silanii sînt oxidaţi chiar la temperaturi joase (H. J. Emeléus şi Stewart — 1936) :

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2\,H_2O$$

Legăturile Si—H au un caracter ionic Si^+ H^- în contrast cu cel al legăturii C—H, C^- H^+ şi ele reacţionează în consecinţă.

Silanii reacţionează cu halogenii sau acizii halogenaţi dînd produşi de substituţie. Ultima reacţie are loc în prezenţa clorurii de aluminiu drept catalizator (A. Stock şi C. Somieski — 1919) :

$$SiH_4 + Br_2 = SiH_3Br + HBr$$

$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

Hidrurile superioare se clorurează şi cu cloroform în prezenţa triclorurii de aluminiu :

$$Si_3H_8 + 4CHCl_3 = Si_3H_4Cl_4 + 4CH_2Cl_2$$

Halogenosilanii reacţionează cu apa formînd siloxani şi cu amoniacul formînd amine şi imine :

$$3SiH_3Cl + 4NH_3 = (SiH_3)_3N + 3NH_4Cl$$

$$SiH_2Cl_2 + 3NH_3 = SiH_2NH + 2NH_4Cl$$

Soluţiile de hidroxizi alcalini descompun silanii după reacţia :

$$Si_nH_{2n+2} + 2nNaOH + nH_2O = nNa_2SiO_3 + (3n + 1)H_2$$

Monosilanul explodează în prezenţa clorului şi bromului.

Silanii superiori sînt reduşi de hidrogen în stare născîndă la monosilan.

Prin acţiunea metalelor asupra siliciu-cloroformului sau siliciu-bromoformului se obţine polimerul $(SiH)_n$:

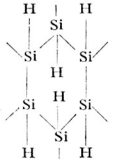
$$SiHCl_3 + 3Na = 3NaCl + \frac{1}{n}(SiH)_n$$

$$2SiHBr_3 + 3Mg = 3MgBr_2 + \frac{2}{n}(SiH)_n$$

Silanii superiori se descompun termic în procesele de preparare cu formarea unor produşi solizi care sînt nişte polimeri :

$$Si_5H_{12} = \frac{2}{n}(SiH)_n + Si_2H_6 + SiH_4$$

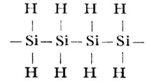
Compusul $(SiH)_n$ se numeşte polisilină şi are o structură macromoleculară :



Prin acţiunea acidului clorhidric gazos în alcool absolut asupra siliciurii de calciu se obţine polisilenul de compoziţie $(SiH_2)_n$ (R. Schwartz şi Heinrich — 1935).

$$nSiCa + 2nHCl = (SiH_2)_n + nCaCl_2$$

Structura dihidrurii polimere este probabil următoarea :



Este un compus de culoare brună care explodează spontan la aer şi este descompus de acizii minerali cu degajare de hidrogen.

Silanii au fost utilizaţi ca atmosferă pentru anumite suduri şi s-a încercat să fie introduşi în carburanţii rachetelor.

Halogenosilanii. Se cunosc următoarele tipuri de halogeno-silani: $SiHX_3$ (X = F, Cl, Br, I), Si H_2X_2 (X = F, Cl, Br, I) SiH_3X (X = F, Cl, Br, I) (tabelul 127).

Tabelul 127. **Proprietăți fizice ale hidrogeno-halogeno—silanilor**

Compusul	Starea de agregare	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C
$SiHF_3$	gaz	−132	− 97,5
$SiHCl_3$	lichid	−128,2	31,8
$SiHBr_3$	lichid	− 73	111,8
$SiHI_3$	lichid	8	20

O. Ruff (1905) a preparat halogeno-trifluorsilanul prin acțiunea siliciu-cloroformului asupra tetrafluorurilor de staniu sau titan sau asupra trifluorurii de antimoniu:

$$3SnF_4 + 4SiHCl_3 = 4SiHF_3 + 3SnCl_4$$

Compusul analog cu clorul se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra siliciului la 300—400°C sau asupra ferosiliciului. Trecînd cloruri de alchil peste un aliaj Si—Ca între 250 și 350°C se obține triclorsilanul (E. G. Rochow — 1945). Metode asemănătoare se pot utiliza în cazul compușilor analogi cu bromul și iodul.

Trifluorsilanul se descompune termic astfel:

$$4SiHF_3 = SiH_4 + 3SiF_4 \longrightarrow 2H_2 + Si + 3SiF_4$$

Reacționează cu alcoolul etilic formînd un ester ortosilicic:

$$2SiHF_3 + 4\ C_2H_5OH = Si(C_2H_5O)_4 + H_2SiF_6 + 2H_2$$

Triclorsilanul formează cu oxigenul amestecuri detonante:

$$SiHCl_3 + O_2 = SiO_2 + HCl + Cl_2$$

Reacționează cu hidroxizii alcalini și trece în silicați cu eliberare de hidrogen:

$$SiHCl_3 + 5\ NaOH = Na_2SiO_3 + 3\ NaCl + 2H_2O + H_2$$

Difluorsilanul se obține prin acțiunea trifluorurii de antimoniu asupra diclorsilanului:

$$3SiH_2Cl_2 + 2SbF_3 = 3\ SiH_2F_2 + 2SbCl_3$$

Diclordisilanul se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra siliciului sau a aliajului Si—Cu la temperatură mai înaltă. Se mai obține prin acțiunea aldehidei formice asupra tetraclorurii de siliciu în prezența catalizatorilor, la cald:

$$SiCl_4 + 2HCHO = SiH_2Cl_2 + 2CO + 2HCl$$

Hidroxidul de sodiu descompune diflurorsilanul după reacţia :

$$SiH_2F_2 + 4NaOH = Na_2SiO_3 + 2NaF + 2H_2 + H_2O$$

Prin acţiunea aldehidei formice asupra tetraclorurii de siliciu la 400°C în prezenţa Al_2O_3 drept catalizator se obţine monoclorsilanul (O. Glemser şi W. Lohmann — 1954) :

$$SiCl_4 + 3HCHO = SiH_3Cl + 3HCl + 3CO$$

Monoclorsilanul reacţionează cu apa trecînd în disiloxan :

$$2SiH_3Cl + H_2O = 2HCl + H_3Si-O-SiH_3$$

Cu dimetil-zincul rezultă metil-silanul :

$$2SiH_3Cl + Zn(CH_3)_2 = 2H_3Si-CH_3 + ZnCl_2$$

COMBINAŢIILE SILICIULUI CU HALOGENII

Se cunosc halogenuri ale siliciului de tipul SiX (X = F, Cl, Br, I) ; $(SiX)_n$ (X = F, Cl, Br, I), SiX_2 (X = Cl, Br) $(SiX_2)_n$ (X = F, Cl, Br, I) ; SiX_4 (X = F, Cl, Br, I) ; Si_2X_6 (X = F, Cl, Br, I) şi Si_3X_8 (X = Cl), Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12}, $Si_{10}Cl_{22}$.

Tetrafluorura de siliciu SiF_4. A fost descoperită de C. W. Scheele (1771). H. Moissan (1891) a preparat-o direct din elemente, prin acţiunea fluorului asupra tetraclorurii de siliciu sau prin acţiunea pentafluorurii de iod asupra siliciului.

Metodele industriale se bazează pe tratarea dioxidului de siliciu cu acid fluorhidric rezultat în reacţia dintre fluorină şi acid sulfuric şi pe descompunerea termică a hexafluoro-silicaţilor :

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

$$Ba[SiF_6] = BaF_2 + SiF_4$$

La temperatura obişnuită este un gaz incolor şi sufocant. Fumegă în aer. Momentul de dipol este zero. Molecula de tetrafluorură de siliciu are o structură tetraedrică cu siliciul în centru. La acest tip de moleculă corespund patru frecvenţe fundamentale în spectrul Raman găsite de D. M. Yost, E. M. Lassetre şi S. T. Gross (1936), dintre care două sînt inactive în infraroşu.

Are căldura de formare $\Delta H = -370$ kcal/mol, deci este foarte stabilă. Este descompusă violent de apă :

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF \quad \Delta H = -25{,}8 \text{ kcal}$$

Cu sodiul şi potasiul se aprinde :

$$2SiF_4 + 4K = K_2SiF_6 + 2KF + Si$$

Cu alte metale la temperatură înaltă se formează numai fluoruri :

$$SiF_4 + 2M^{II} = Si + 2MF_2$$

Reacţionează cu oxizii metalici cu formare de fluoruri, dioxid de siliciu sau silicaţi :

$$2CaO + SiF_4 = 2CaF_2 + SiO_2$$

$$4BaO + SiF_4 = 2BaF_2 + Ba_2SiO_4$$

Reacţionează cu hidroxizii metalici, cu hidroxidul de sodiu şi carbonatul de sodiu conform reacţiei :

$$SiF_4 + 4NaOH = SiO_2 + 4NaF + 2H_2O$$

Cu hidroxidul de potasiu rezultă hexafluorosilicat de potasiu ca şi din reacţia cu carbonatul de sodiu :

$$3SiF_4 + 4KOH = SiO_2 + 2K_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$2Na_2CO_3 + SiF_4 = 4NaF + SiO_2 + 2CO_2$$

$$2NaF + SiF_4 = Na_2SiF_6$$

Tetrafluorura de siliciu formează o serie de compuşi de adiţie : $SiF_4 . 2NH_3$, $3SiF_4 . 2PH_3$, $SiF_4 . N(CH_3)_3$, $SiF_4 . 2N(CH_3)_3$ etc.

Se utilizează drept catalizator în chimia organică.

Hexafluordisilanul Si_2F_6. A fost preparat de W. C. Schumb şi E. L. Gamble în anul 1931 prin încălzirea hexaclordisilanului cu difluorură de zinc anhidră :

$$Si_2Cl_6 + 3ZnF_2 = Si_2F_6 + 3ZnCl_2$$

Este un gaz incolor la temperatura şi presiunea obişnuită. Hidrolizează instantaneu la aer :

$$Si_2F_6 + 2H_2O = H_2SiF_6 + SiO_2 + H_2$$

Acidul hexafluorosilicic H_2SiF_6. Se obţine prin hidroliza tetrafluorurii de siliciu la 60—70°C :

$$2SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + H_2SiF_6 + 2HF$$

Se poate obţine prin acţiunea acidului sulfuric asupra hexafluorosilicatului de bariu :

$$Ba[SiF_6] + H_2SO_4 = H_2[SiF_6] + BaSO_4$$

În industrie se pleacă de la minereuri de fosfaţi care conţin şi hexafluorosilicaţi (Weber — 1932).

În soluţie apoasă au loc echilibrele :

$$H_2SiF_6 \rightleftarrows SiF_4 + 2HF$$

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftarrows 4HF + SiO_2$$

Din cauza descompunerii după aceste echilibre nu se poate obţine anhidru prin distilare. Au fost puşi în evidenţă hidraţii $H_2SiF_6 \cdot xH_2O$ (x = 1, 2, 4, 6). Ionul complex este presupus a fi octaedric cu distanţa Si—F de 1,92 Å.

Amestecul de apă şi acid hexafluorosilicic (13,3%) este considerat de Jacobson (1924) ca un azeotrop. În tetrahalogenurile de siliciu, cele patru covalenţe se formează prin ocuparea orbitalilor *3s* şi *3p* ai siliciului cu electroni, pe cînd în ionul $(SiF_6)^{2-}$ sînt ocupaţi în afară de aceştia şi doi orbitali *3d*.

Acidul hexafluorosilicic este un acid puternic. Curba de neutralizare prezintă două puncte de inflexiune.

Acidul hexafluorosilicic deplasează acidul carbonic şi chiar acidul clorhidric din sărurile lor :

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O$$

$$H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl$$

Cu hidroxizii alcalini reacţionează conform reacţiilor :

$$H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$Na_2SiF_6 + 6NaOH = 6NaF + Na_2SiO_3 + 3H_2O$$

Acidul hexafluorosilicic reacţionează cu Al_2O_3, PbO, ZnO, MgO pentru a forma hexafluorosilicaţii respectivi. Se cunosc compuşi de adiţie ai acidului hexafluorosilicic : $H_2SiF_6 \cdot 2(NH_2OH) \cdot 2H_2O$, $H_2SiF_6 \cdot N_2H_4$, $H_2SiF_6 \cdot (C_6H_5NH_2)$.

Hexafluorosilicaţii se mai obţin prin acţiunea tetrafluorurii de siliciu asupra fluorurilor, sau prin dizolvarea unui amestec de fluorură şi dioxid de siliciu în acid fluorhidric, în mediu puternic acid.

Fluorosilicaţii sînt substanţe cristaline, izomorfe cu fluorotitanaţii, fluorozirconaţii şi fluorostanaţii. Cei de sodiu, potasiu şi bariu sînt anhidri şi puţin solubili. Cei alcalino-pămîntoşi şi ai metalelor divalente sînt hidrataţi.

Sarea de potasiu se utilizează în chimia analitică pentru caracterizarea potasiului. Acidul hexafluorosilicic şi sărurile sale pun în libertate uşor acid fluorhidric. În consecinţă se utilizează ca antiseptice. Împiedică fermentaţiile, servesc ca mijloc de conservare şi la distrugerea buruienilor. Sărurile $[SiF_6][Mg(H_2O)_6]$ şi $[SiF_6][Zn(H_2O)_6]$ servesc la impermeabilizarea betonului, deoarece reacţionează cu oxidul de calciu din beton formînd difluorura de calciu şi acid silicic care astupă porii şi face betonul impermeabil.

Tetraclorura de siliciu $SiCl_4$. J. J. Berzelius în anul 1823 a preparat tetraclorura de siliciu, prin încălzirea siliciului în atmosferă de clor :

$$Si + 2Cl_2 \xrightarrow{300-310°C} SiCl_4$$

Siliciul poate fi înlocuit cu ferosiliciu (G. M a r t i n 1914). Se poate pleca de la dioxidul de siliciu în prezența cărbunelui ca reducător, pentru a face reacția exotermă :

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \overset{1000°C}{=} SiCl_4 + 2CO$$

Prin trecerea unui curent de acid clorhidric singur sau amestecat cu metan peste un aliaj de cupru-siliciu se obțin cantități importante de tetraclorură de siliciu (A. L. K l e b a n s k i i și V. S. F i k h t e n g o l t s — 1957).

Tetraclorura de siliciu se mai poate prepara prin acțiunea tetraclorurii de carbon sau a fosgenului la roșu asupra siliciului :

$$2COCl_2 + Si = SiCl_4 + 2CO$$

Pentru purificare se distilă fracționat. Tetraclorura de siliciu este un lichid incolor. Vaporii sînt sufocanți. Fumegă în contact cu aerul, datorită hidrolizei :

$$SiCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SiO_2$$

La 20°C are densitatea 1,4878. Se solidifică la —68°C și fierbe la 57°C. Tetraclorura de siliciu are o structură tetraedrică.

Distanța Si—Cl este 2,02 Å. Această valoare este cu 0,14 Å mai mică decît pentru legătura simplă.

Reacționează cu hidrogenul în prezența catalizatorilor și la diferite temperaturi pentru a da SiH_2Cl_2 și chiar siliciu pur la 1000—1100°C (A. J. M e l n i k o v — 1957). În prezența aerului la roșu se formează hexaclordisiloxanul :

$$4SiCl_4 + O_2 = 2Si_2OCl_6 + 2Cl_2$$

Cu un exces de oxigen se formează dioxid de siliciu. Prin hidroliză parțială în soluție de eter la care se adaugă apă, picătură cu picătură la —78°C (W. C. S c h u m b — 1950) și distilare fracționată s-a obținut Si_2OCl_6, $Si_3O_2Cl_8$, $Si_4O_3Cl_{10}$, $Si_5O_4Cl_{12}$, $Si_6O_5Cl_{14}$, $Si_7O_6Cl_{16}$ și $Si_4O_4Cl_8$.

Cu hidrură de litiu și aluminiu poate fi redusă la monosilan. Majoritatea oxizilor metalici transformă tetraclorura de siliciu în dioxid de siliciu. Tetraclorura de siliciu reacționează cu hidrogenul sulfurat la peste 500°C. Se obține Cl_3SiSH care trece în $SiSCl_2$.

Tetraclorura de siliciu reacționează cu trioxidul de sulf conducînd la produși diferiți, în funcție de concentrație :

$$2SiCl_4 + 2SO_3 = Si_2OCl_6 + S_2O_5Cl_2$$

$$SiCl_4 + 4SO_3 = SiO_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Tetraclorura de siliciu reacționează cu amoniacul uscat :

$$SiCl_4 + 8NH_3 = Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$$

Prin acţiunea unui amestec de clor şi oxigen asupra siliciului cristalizat la roşu se obţin oxicloruri (W. C. S c h u m b şi O. F. H o l l o w a y (1943) : $Si_2OCl_6 \cdot Si_3O_2Cl_8$, $(SiOCl_2)_4$, $Si_4O_3Cl_{10}$ etc.

Tetraclorura de siliciu formează compuşi de adiţie :

$$SiCl_4 . N(CH_3)_3,\ SiCl_4 . (NC_5H_5)_2,\ SiCl_4 . 4C_4H_8O \text{ etc.}$$

Tetraclorura de siliciu se foloseşte pentru prepararea siliciului foarte pur şi pentru îmbrăcăminte protectoare pe ceramică amestecat cu alchilhalogenosilani după încălzire şi hidroliză. Se obţin protecţii hidrofuge. Amestecată cu vopsele şi răşini sintetice după hidroliză formează îmbrăcăminte antistatică. Protejează firele şi foiţele metalice.

Hexaclordisilanul Si_2Cl_6. După B. F. S t e d m a n (1952) se prepară trecînd un curent de clor peste ferosiliciu la 160–240°C în prezenţa clorurii de amoniu sau a clorurii metalelor din grupa I şi II. Se obţine în reacţia dintre clor şi siliciu impur, preparat prin acţiunea magneziului asupra dioxidului de siliciu. Clorul deplasează iodul din hexaioddisilan :

$$Si_2I_6 + 3Cl_2 = Si_2Cl_6 + 3I_2$$

Hexaclordisilanul este un lichid incolor care fumegă la aer. Fierbe la 147°C şi se solidifică la –1°C. Este un compus stabil sub temperatura de 350°C. Prin încălzire la 350°C se obţin cristale uscate $(SiCl)_n$.

Cu apa se descompune uşor şi rezultă acid silicooxalic :

$$Si_2Cl_6 + 4H_2O = H_2Si_2O_4 + 6HCl$$

Acidul silicooxalic este o substanţă albă cu proprietăţi reducătoare. Este probabil o substanţă macromoleculară care cu hidroxidul de sodiu se descompune cu dezvoltare de hidrogen :

$$H_2Si_2O_4 + 4NaOH = 2Na_2SiO_3 + 2H_2O + H_2$$

Hidroxizii alcalini îl descompun cu degajare de hidrogen. Hidrura de litiu şi aluminiu în eter la 0°C reacţionează cu hexaclordisilanul cu formare de disilan Si_2H_6.

Octaclortrisilanul Si_3Cl_8. După N. L. W a l t o n (1952) se obţine trecînd un amestec de clor şi tetraclorură de siliciu peste disiliciura de calciu $CaSi_2$ între 190 şi 250°C. Este un lichid incolor care fierbe la 213°C. Hidrolizează uşor.

Se cunosc compuşi ai siliciului de tipul Si_nCl_{2n+2} unde $n = 1...6$ (G. U r r y –1964), care rezultă în reacţii catalizate de amine de tipul :

$$5Si_2Cl_6 = Si_6Cl_{14} . SiCl_4 + 3SiCl_4$$

$$3Si_3Cl_8 = Si_5Cl_{12} + 2Si_2Cl_6$$

Tetrabromura de siliciu. A fost preparată de O. R u f f şi L. W ö h l e r (1867) prin acţiunea bromului asupra monosilanului sau asupra tetraiodurii de siliciu.

Tetrabromura de siliciu pură se obține trecînd un curent de hidrogen încărcat cu vapori de brom la 60°C peste ferosiliciu (R o t a x L t d și J. L e v y 1947). Un curent de oxigen încărcat cu vapori de brom acționează asupra unui aliaj de calciu-siliciu (60—65% Ca) la temperatură de peste 200°C cu formare de tetrabromură de siliciu (W. C. S c h u m b și C. H. K l e i n —1937). Tetrabromura de siliciu se formează prin acțiunea bromului asupra siliciului, la circa 1000°C.

Tetrabromura de siliciu este un lichid uleios, incolor, care fumegă la aer. Are densitatea 2,77223 la 23,5°C. Se solidifică la 5°C și fierbe la 148 — 150°C. Are momentul de dipol zero în tetraclorură de carbon și 0,55 D în dioxan, din cauza interacțiunilor cu dizolvantul. Spectrul Raman prezintă patru linii cum era de așteptat pentru un compus tetraedric. Tetrabromura de siliciu este un compus stabil cum rezultă și din căldura sa de formare ($\Delta H = -95,1$ kcal/mol).

Reacționează cu oxigenul la diferite temperaturi pentru a forma bromsiloxani : Si_3OBr_6, $Si_3O_2Br_8$ etc. Cu sodiul și potasiul formează amestecuri explozive. Tetrabromura de siliciu reacționează violent cu apa :

$$SiBr_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HBr$$

Reacționează cu oxidul de argint (I) și cu tiocianatul de argint :

$$2Ag_2O + SiBr_4 = 4AgBr + SiO_2$$

$$4AgSCN + SiBr_4 = Si(SCN)_4 + 4AgBr$$

Tetrabromura de siliciu se utilizează la obținerea siliciului foarte pur și ca agent hidrofug pentru oțel.

Hexabromdisilanul Si_2Br_6. A fost preparat de C h. F r i e d e l și R. L a d e n b u r g (1871), prin acțiunea bromului asupra hexaiod-disilanului în disulfură de carbon :

$$Si_2I_6 + 3Br_2 = Si_2Br_6 + 3I_2$$

H. M o i s s a n și H o l t (1 902) l-a obținut prin acțiunea bromului asupra siliciurii de vanadiu. Este un compus alb cristalizat în lamele romboedrice. Este solubil în tetraclorură și disulfură de carbon. Se topește la 95°C și fierbe la 265°C. Hidrolizează ușor. Reacționează cu oxigenul la 250°C :

$$2Si_2Br_6 + O_2 = 3SiBr_4 + SiO_2$$

Tetraiodura de siliciu SiI_4. A fost obținută de J. J. B e r z e l i u s (1824) prin arderea siliciului în iod. Prin acțiunea acidului iodhidric asupra siliciului roșu se formează $SiHI_3$ și SiI_4. Prin încălzirea monosilanului la 80°C cu acid iodhidric în prezența triiodurii de aluminiu drept catalizator se obține SiH_3I, SiH_2I_2, $SiHI_3$ și SiI_4 care se separă prin distilare fracționată (A. G. M a d d o c k, C. R e i d și H. I. E m e l é u s (1939).

La temperatura obișnuită este o substanță solidă, albă, cristalizată în octoedrii regulați, izomorfă cu tetraiodura de carbon. Este foarte solubilă în disulfura de carbon.

Densitatea de vapori corespunde unei molecule SiI_4. Fierbe la 290°C se solidifică la 123,8°C. Spectrul Raman, pledează pentru o structură tetraedrică. Arde în aer cu o flacără roșie datorită punerii în libertate a iodului :

$$SiI_4 + O_2 = SiO_2 + 2I_2$$

Hidrolizează cu apa.

Hexaiod-disilanul Si_2I_6. A fost obținut de C. Friedel și A. Landenburg (1869) în tub închis, la 300°C după reacția :

$$2SiI_4 + 2Ag = 2AgI + Si_2I_6$$

Tetraiodsilanul care mai rămîne se dizolvă în disulfură de carbon la rece. La cald se dizolvă și hexaiod-disilanul care se recristalizează prin răcirea soluției. Se descompune la încălzire în tetraiodură de siliciu și iodură de siliciu polimerizată $(SiI)_x$.

Reacționează ușor cu apa :

$$Si_2I_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 6HI + H_2$$

Reacționează cu bromul în disulfură de carbon și formează : Si_2Br_6 și cu diclorura de mercur cu formare de Si_2Cl_6.

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU OXIGENUL

Siliciul formează doi oxizi, monoxidul de siliciu SiO și dioxidul de siliciu SiO_2. De la ultimul derivă acizii silicici și sărurile acestora, silicații.

Monoxidul de siliciu SiO. Monoxidul de siliciu solid este termodinamic instabil la toate temperaturile (L. Brewer și F. T. Greene — 1957) avînd căldura de formare standard $\Delta H° = -21{,}4$ kcal.

Prin reducerea dioxidului de siliciu cu diferiți reducători (Si,C,SiC) la temperatură ridicată se obțin soluții solide formate din siliciu și dioxid de siliciu după cum rezultă din datele de raze X. Se pare că nu există decît în stare gazoasă. E. Gastinger (1955) a folosit dioxidul de carbon care acționa asupra carburii de siliciu la 1 300°C și 0,01 mm Hg :

$$SiC + 2CO_2 = SiO + 3CO$$

Dioxidul de siliciu poate fi redus de hidrogen la 1 350°C :

$$SiO_2 + H_2 \rightleftharpoons SiO(g) + H_2O$$

E. Zintl și colab. (1940) au realizat reacții de tipul :

$$CeO_2 + 4Si \xrightarrow[0{,}01\ mmHg]{1400-1500°C} CeSi_2 + 2SiO$$

Starea sa fundamentală este $(KLL)\ (z\sigma)^2 (y\sigma)^2\ (w\pi)^4\ (x\sigma)^2$. Oxidul de siliciu gazos prezintă benzi de absorbție în ultraviolet între 2 100 și 2 950 Å.

Cristalizează într-o rețea cubică (G. Geller, C. D. Thwimond — 1955).

Reacționează cu oxigenul, reduce apa, dioxidul de carbon, reduce fluorurile de argint, cupru, mercur cu formarea metalelor, reacționează cu clorul formînd dioxid de siliciu și tetraclorură de siliciu.

Filmele protectoare contra reacțiilor chimice și filmele antireflectoare pentru elementele optice se presupun a fi din monoxid de siliciu.

Substanța amorfă se utilizează pentru întărirea cauciucului natural și a altor elastomeri și ca pigment în pictură.

Există o serie de combinații ale siliciului care conțin oxigen și hidrogen. Se cunosc din această categorie siliconii și leuconii, siloxanii, silanolii și siloxenii.

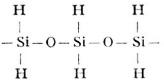
Siliconii sînt compuși care se obțin prin acțiunea acidului clorhidric asupra unor siliciuri metalice. Leuconii se obțin prin acțiunea luminii combinată cu a apei asupra siliciului.

Siloxanii. Siloxanii sînt substanțe care conțin grupa Si—O—Si (E. J. Crane — 1952).

Monosiloxanul (aldehida silicoformică). Se formează prin hidroliza dibromsilanului sau a diclorsilanului:

$$H_2SiBr_2 + H_2O = H_2SiO + 2HBr$$

Gazul obținut se polimerizează pentru a forma o pulbere amorfă $(H_2SiO)_n$. S-au obținut polimeri ciclici cu $n=4, 5, 6$ însă gradul de polimerizare este mult mai mare (D. L. Bailey și E. R. York — 1957 — 1958). Probabil este vorba de macromolecule filiforme cu structura:



Monosiloxanul se descompune la încălzire în vase închise:

$$2H_2SiO = SiO_2 + 2H_2 + Si$$

Disiloxanul. Acest compus a fost obținut de A. Stock, C. Somieski și R. Wintgen (1917) prin hidroliza monobrom sau monoclorsilanului. H. J. Emeléus, A. G. Mac Diarmid și A. G. Maddock (1955) au hidrolizat combinațiile SiH_3I, $(SiH_3)_2S$ și $(SiH_3)_2$ Se:

$$2SiH_3I + H_2O = H_3Si-O-SiH_3 + 2HI$$

Este un gaz incolor și inodor. Fierbe la —15,2°C și se solidifică la —144°C. Analiza vibrațională arată că molecula aparține grupului de simetrie $\mathbf{D_{3d}}$, ceea ce arată că unghiul legăturii Si—O—Si este egal sau aproape egal cu 180°.

Disiloxanul arde la aer cu o flacără strălucitoare. În prezența oxigenului se aprinde:

$$(SiH_3)_2O + 3O_2 = 2SiO_2 + 3H_2O$$

Clorul substituie violent hidrogenul din disiloxan. Hidrolizează cu apa :

$$(SiH_3)_2O + H_2O = SiO_2 + 4H_2 + Si$$

În prezența hidroxidului de sodiu se formează silicat de sodiu :

$$(SiH_2)_2O + H_2O + 4NaOH = 2Na_2SiO_3 + 5H_2$$

Dioxodisiloxanul $Si_2O_3H_2$. Anhidrida silicoformică se pare că există numai sub formă polimerizată. Se prepară pe baza reacțiilor :

$$2SiHCl_3 + 3H_2O = 6HCl + Si_2O_3H_2$$

$$2Mg_2Si + 8NH_4Cl + 3H_2O = 4MgCl_2 + Si_2O_3H_2 + 8NH_3 + 6H_2$$

Dioxodisiloxanul este o substanță albă, ușoară și voluminoasă. În prezența aerului și oxigenului arde. Reacționează cu soluțiile alcaline și cu hidroxidul de amoniu :

$$Si_2O_3H_2 + 4NH_4OH = 2(NH_4)_2SiO_3 + 2H_2 + H_2O$$

Reacționează numai cu acidul fluorhidric. Acizii obișnuiți sînt fără acțiune.

Reduce clorurile de aur și de paladiu la metale, cianura și clorura de mercur (II) la cianură și clorură de mercur (I). Reduce acizii selenic și teluric la selen și telur elementar etc.

Se utilizează ca antioxidant pentru a împiedica rîncezirea grăsimilor și a săpunurilor și ca inhibitor de coroziune al magneziului.

Hidroliza derivaților R_nSiCl_{4-n} conduce la silanoli care se condensează formînd siloxani superiori de tipul $-SiR_2-O-SiR_2-O-SiR_2-$, numiți astăzi siliconi. Polimerizarea depinde de natura radicalului organic. Se obțin uleiuri solide elastice sau rășini dure (The Dow Corning Cy — 1943). Acești produși sînt stabili la căldură, rezistă la acizi, baze și oxidanți și sînt hidrofobi (R. R. Mc Gregor — 1954)

Silanolii. *Acidul silicooxalic* $[Si_2O_4H_2]_n$. Poli —1, 2-dioxodisilanolul a fost preparat prima dată de C. Friedel și A. Landenburg (1880) prin hidroliza Si_2I_6. Ulterior, hexoioddisilanul a fost substituit cu Si_2Cl_6 sau $Si_2(OC_2H_5)_6$, Si_2F_6 etc. (G. Martin — 1914).

Este o pulbere amorfă, albă, insolubilă în acizii obișnuiți cu excepția acidului fluorhidric. Soluțiile alcaline și amoniacale îl descompun cu degajare de hidrogen. Șocurile, frecările și încălzirea provoacă explozie.

Siloxenii. Siloxenii sînt polimeri înalți, solizi și insolubili, preparați din siliciura de calciu. Sînt constituiți din lamele a căror unitate este $Si_6O_3H_6$ (H. Kautsky — 1928, 1942, 1952) (fig.259). Punctele înseamnă legături de hidrogen. Trei atomi de hidrogen ai ciclului hexagonal sînt de o parte a lamelei și trei de altă parte.

Siloxenul. A fost obținut de H. Kautski în 1921 prin acțiunea acidului clorhidric saupra disiliciurii de calciu la 0°C și întuneric :

$$Si_2Ca + 2HCl + H_2O = HSi_2OH + CaCl_2 + H_2$$

Este un polimer bidimensional. Are densitatea 1,32 la 20°C. Siloxenul este un bun adsorbant al unor substanțe între lamelele respective.

Prin clorurare îndelungată se obține hexaclordisiloxanul $Cl_3Si-O-SiCl_3$. Legăturile Si–H se rup ușor și atomii de hidrogen pot fi substituiți cu halogeni, grupe hidroxil, amine, radicali ai acizilor organici și minerali etc. :

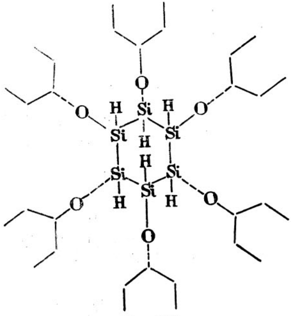


Fig. 259

$$Si_6O_3H_6 + HBr = Si_6O_3H_5Br + H_2$$

$$\rangle Si-X + 2NH_3 = \rangle Si-NH_2 + NH_4X$$

Siloxenul se aprinde la aer. Este descompus de baze cu degajare de hidrogen. Este un reducător energic. Explodează cu acidul azotic.

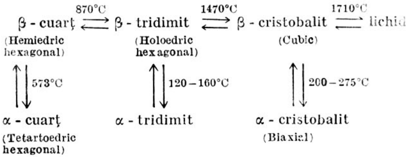
Dioxidul de siliciu SiO_2. Silicea și silicații formează aproape totalitatea scoarței care are compoziția rocilor eruptive deoarece cele sedimentare și metamorfice au aproape aceeași compoziție și nu sînt abundente.

Rocile eruptive sînt formate din feldspați (ortoză 21,6%, albit 29,2%, anortit 16,2%) cuarț (17,6%), metasilicați ($CaSiO_3$, 2%; $MgSiO_3$, 6,1%; $FeSiO_3$ 3,7%; $MnSiO_3$), ilmenit (1,0%), hematit (2,2%), apatit 0,4%.

Silicea există în stare anhidră cristalizată sub formele : cuarț, tridimit, cristobalit, coezit, kreatit, stishovit, melanoflogit și o formă fibroasă. Ultimile cinci forme au fost descoperite după 1951.

Afară de silicea cristalină, amorfă, de sticla de silice topită se mai găsește în natură silice coloidală.

Formele cristaline de silice stabile la presiunea de o atmosferă sînt date mai jos :



Coezita este monoclinică, stishovita pătratică, kreatita pătratică, silicea fibroasă ortorombică și melanoflogita cubică (A. W e i s s — 1954).

Între densitatea acestor forme cristaline de silice şi indicele de refracţie există o relaţie liniară (fig. 260). C. N. Fenner (1912—1914) a definit domeniile de stabilitate ale formelor clasice (cuarţ, tridimit şi cristobalit) de silice. Formele α sînt stabile la tem-

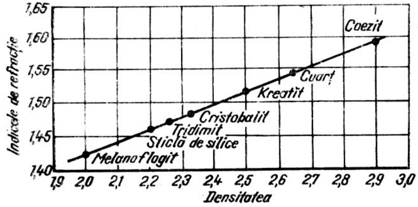


Fig. 260

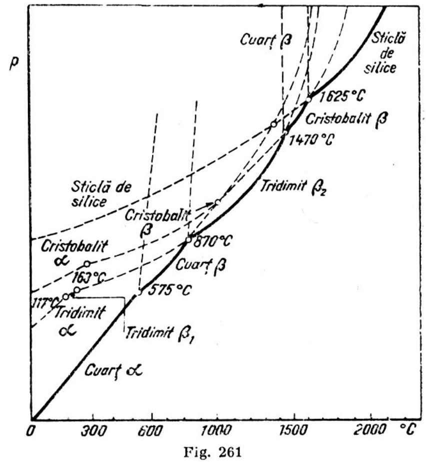


Fig. 261

peratură joasă şi formele β la temperatură mai înaltă. Presiunea de vapori în funcţie de temperatură este dată în fig. 261. La o anumită temperatură forma stabilă este cea care corespunde presiunii de vapori

cea mai mică. Formele stabile sînt indicate cu linie plină, cele nestabile cu linie punctată (E. B. Sosman — 1927). Viteza de transformare de la o formă la alta este influențată de mineralizatori.

Deoarece nu se pot determina presiunile de vapori, diagrama are caracter teoretic. Transformările diferitelor forme de silice unele în altele s-au studiat utilizînd metoda razelor X, măsurînd conductibilitatea electrică, folosind măsurători dilatometrice, folosind izotopi radioactivi (Y. Letort — 1950).

Cuarțul. Cuarțul sau cristalul de stîncă intră în compoziția litosferei în proporție de 12%.

Structura cuarțului constă dintr-un aranjament de tetraedri SiO_4, fiecare atom de oxigen fiind comun la doi tetraedri. Tetraedrii se asociază după o elice de-a lungul axei trigonale. Fiecare oxigen este în contact cu șase oxigeni în cuarțul β ceea ce indică un aranjament puțin compact. În cuarțul α unghiul Si—O—Si este 143°90′. Dacă legătura ar fi ionică unghiul ar fi de 180°, dacă ar fi covalentă unghiul ar fi 90°. Se observă că este o legătură de tip intermediar.

Aranjamentul tetraedrilor în jurul axelor ternare elicoidale este spre dreapta sau spre stînga în ambele forme de cuarț de unde rezultă enantiomorfismul cuarțului. Cu raze X s-a stabilit că aranjamentul tetraedrilor spre dreapta corespunde unui cristal optic levogir și cel cu înșurubare spre stînga unui cristal optic dextrogir.

Transformarea formei α în β este marcată de discontinuitatea multor proprietăți fizice (dilatare, putere rotatorie, birefringență) (fig. 262).

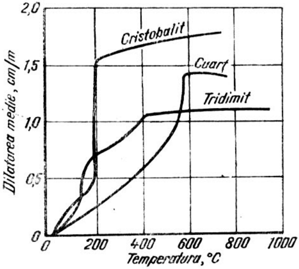


Fig. 262

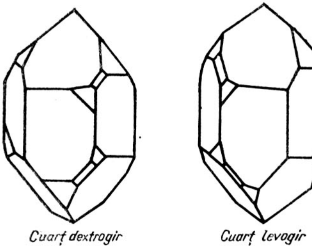


Fig. 263

Cuarțul are densitatea 2,649 g/cm³ la 20°C. Dintre cele peste 500 forme de cuarț predomină cea de prismă hexagonală cu două piramide pe baze. Cele două forme din figură sînt ca un obiect și imaginea sa în oglindă ceea ce corespunde la un cristal optic dextrogir și levogir (fig. 263).

Monocristalele de cuarț se obțin suspendînd un cristal care servește ca germen de cristalizare de un fir de platină într-o soluție de silicat de sodiu dintr-o autoclavă de platină încălzită la partea superioară la 340°C și la partea inferioară la 170°C (A. C. Walker — 1953, C. S. Brown — 1955). Conductibilitatea electrică a cuarțului este de 1000 pînă la 10 000 ori mai mare în direcția axei ternare față de o direcție perpendiculară pe aceasta. Această conductibilitate se datorește migrării ionilor alcalini prezenți ca impurități de cuarț. Ionii se deplasează paralel cu canalele paralele la axa ternară, ceea ce se poate utiliza pentru purificare.

Prezintă spărtură concoidală, sticloasă, deci nu clivează. Cuarțul este etalonul 7 al sării Mohs. Numai o anumită față din cristal are această duritate.

Cuarțul este piezoelectric (R. K. Cook și P. G. Weissler — 1950. Aplicînd o greutate pe fețele normale la axelele binare, pe cele două fețe apar sarcini electrice de semn contrar. Cîmpul piezoelectric apare ca urmare a deplasării elastice a atomilor sub acțiunea forței. Invers, aplicînd un cîmp electric la o lamă de cuarț convenabil orientată, acestea suferă o deformare elastică.

Puritatea cuarțului se explică prin argumente structurale și geochimice. Ionul Si^{4+} nu poate fi înlocuit din centrul tetraedrilor de oxigen de ionii de aceeași sarcină Ti, Zr, Sn, Th, U, bogați în scoarța pămîntului din cauza volumelor lor mari și în general a hexacoordinării lor. Ionii de Ge^{4+} care ar putea substitui siliciul sînt foarte rari în scoarță. Siliciul poate fi înlocuit prin ioni aluminiu și pentru a se realiza neutralitatea rețelei intră ioni Li^+, Na^+ și K^+ în număr egal cu cei de aluminiu.

Există diferite varietăți de cuarț natural. Cristalul de stîncă este transparent și incolor. Cuarțul fumuriu are o culoare galben spre brun închis. Cel de culoare neagră se numește morion. Cristalul conține uraniu radioactiv sub influența căruia se formează atomi neutri de siliciu ca centru de culoare.

Ametistul are o culoare de la violet la albastru roșu. Culoarea violetă se datorește impurităților de fier. Centrele de culoare violetă se formează prin iradiere naturală și dispar la încălzire. Citrinul are o culoare galben la galben brun. Se presupune că culoarea se datorește oxidului Fe_2O_3. Se mai cunoaște cuarțul roz și cuarțul albastru care conțin TiO_2.

Calcedonia este o varietate de silice cu structură microfibroasă. Fibrele de cuarț sînt constituite din cristalite de cuarț. Agatul este o specie de calcedonie care conține panglici continue și paralele de culori uniforme. Onixul este un agat cu benzi albe lăptoase ce alternează cu benzi brune sau negre. Crisoprazul este verde translucid colorat de silicatul de nichel. Prasul este verde închis. Heliotropul conține pete roșii datorită unui oxid de fier. Se mai cunoaște silexul sau cremenea și jaspul.

Tridimitul. Tridimitul a fost descoperit ca formă polimorfică a dioxidului de siliciu de von Rath (1868). Joacă un rol important în industria ceramică. Are o structură lacunară cu largi canale, prin care migrează

ionii. Tridimitul conţine impurităţi de Al, Na, K, Ca Ti, cu care formează soluţii solide.

Cristobalitul. Cristobalitul este un mineral rar care prezintă importanţă în industria materialelor refractare. Structura β cristobalitului (fig. 264) se aseamană cu cea a tridimitului β cu deosebire că cristobalitul β are o simetrie cubică cu succesiunea straturilor *ABCABC* pe cînd în tridimitul β o simetrie hexagonală cu succesiune *ABAB.* Cristobalitul prezintă o structură deschisă ca şi tridimitul. Cristobalitul natural prezintă un deficit de siliciu în raport cu formula SiO_2, compensat de ioni de Al^{3+} şi alţi ioni.

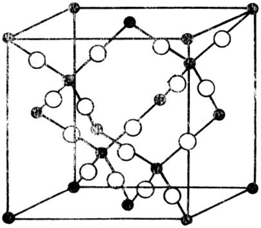


Fig. 264

Transformarea cuarţului în tridimit şi cristobalit are loc greu, deoarece cu această ocazie se rup şi se refac legături Si—O. Prin încălzire îndelungată cuarţul se transformă în tridimit şi tridimitul în cristobalit în prezenţă de mineralizatori.

Wolframatul de sodiu utilizat ca mineralizator dizolvă probabil o cantitate mică de SiO_2 şi provoacă o recristalizare rapidă.

Proprietăţi chimice. Silicea este o anhidridă. Reactivitatea mică a dioxidului de siliciu se datoreşte structurii sale macromoleculare.

Dioxidul de siliciu reacţionează cu fluorul, formînd tetrafluorură de siliciu :

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

Carbonul îl reduce la temperatura cuptorului electric (peste 1600°C) :

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO \qquad \Delta H = 180 \text{ kcal}$$

Metalele (K, Mg, Al, Nb, Ni, U, Fe) reduc silicea cu formare de siliciu metalic :

$$SiO_2 + 2Fe \rightleftarrows Si + 2FeO$$

Reacţionează cu acidul fluorhidric cu FBr, BrF_3, IF_5, SbF_3, CF_4, C_6F_6, PF_3 şi NOF cu degajare de tetrafluorură de siliciu :

$$SiO_2 + 4NaF = SiF_4 + 2Na_2O$$

$$3SiO_2 + 4PF_3 = 3SiF_4 + P_4 + 3O_2$$

Hidrura de aluminiu şi litiu reduce silicea la siliciu. În funcţie de cantitate, hidrura de calciu reduce silicea la siliciu şi $CaSi_2$, CaSi, Ca_2Si.

Cu oxizii metalelor, silicea formează metasilicaţi şi ortosilicaţi :

$$2MgO + SiO_2 \overset{900°C}{=} Mg_2SiO_4$$

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \overset{1200°C}{=} 2MgSiO_3$$

Cu oxizi acizi formează ioni complecşi ca silcowolframaţi, silicoaluminaţi etc. Mult studiate au fost reacţiile hidrotermale dintre silice şi oxidul de calciu sau oxidul de aluminiu (III). Se formează silicaţi hidrataţi. Acidul fluorhidric, fluoroboric, şi fluorosilicic dizolvă silicea în funcţie de tipurile de silice şi de granulaţie :

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + H_2O$$

Aceste reacţii se utilizează la gravarea sticlei. Hidroxizii alcalini atacă uşor silicea hidratată şi mai puţin alte forme :

$$4NaOH + SiO_2 \overset{700°C}{=} Na_4SiO_4 + 2H_2O$$

$$2Na_2SiO_4 + H_2O \overset{700°C}{=} Na_2Si_2O_7 + 2NaOH$$

Dioxidul de siliciu reacţionează la diferite temperaturi cu sulfaţii, fosfaţii, aluminaţii :

$$CaSO_4 + SiO_2 \overset{1400°C}{=} CaSiO_3 + SO_2 + 1/2O_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$$

A c ţ i u n e f i z i o l o g i c ă. Praful de silice este absorbit în plămîni de protoplasma fagocitelor. Aceste fagocite cu praf se acumulează în alveolele plămînului şi le micşorează capacitatea respiratorie. Prin degenerescenţa acestor celule se formează un ţesut fibros caracteristic silicozei. Silicea amorfă nu este toxică spre deosebire de cuarţ, tridimit, cristobalit şi sticla de silice.

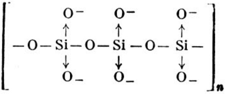
Cuarţul se utilizează ca oscilator piezoelectric, monocromator în difracţia razelor X, pentru lentile şi prisme ale spectrografelor. Cuarţul optic activ s-a folosit la separarea izomerilor optici de coordinaţie. Silicea coloidală modifică proprietăţile elastomerilor şi ale răşinilor (R. K. I l e r — 1952). Gelurile de silice numite silicagel absorb vaporii şi se utilizează în tehnică pentru uscarea gazelor şi recuperarea substanţelor volatile din aer sau din alte gaze.

Acizii silicici. Existenţa unui acid monosilicic pare dubioasă. Acidul ortosilicic de stabilitate precară se disociază în două trepte pe măsură ce creşte pH-ul, ca un acid mai slab decît acidul carbonic :

$$Si(OH)_4 \rightleftarrows H^+ + SiO(OH)_3^- \qquad K_1 \simeq 10^{-9,9} \text{ la } 15°C$$

$$SiO(OH)_3^- \rightleftarrows H^+ + SiO_2(OH)_2^{2-} \qquad K_2 \simeq 10^{-12,16} \text{ la } 25°C$$

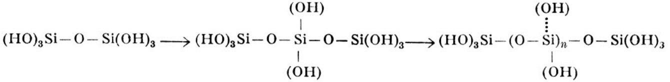
Forma anionică tetracoordinată $(SiO_2(OH)_2^{2-}$ corespunde metasilicaților solubili și nu forma $(SiO_3)^{2-}$. Ultima formă este numai motivul de repetiție al unui macroion liniar :



de unde provin pretinșii metasilicați insolubili care se găsesc în natură. Acidul disilicic există probabil datorită faptului că a fost caracterizat net în esteri :

$$(HO)_3Si - O - Si(OH)_3$$

Pornind de la acid monosilicic s-ar putea continua condensarea pentru formarea unor acizi liniari :



Odată cu obținerea acidului trisilicic pe seama unei condensări, rezultă un acid care nu mai este liniar și în final se obține o macromoleculă polidimensională care conține soluție saturată de silice amorfă ; se obține astfel un gel. Gelul nu are nici aceeași configurație, nici același grad de condensare în toată masa sa. Apa inclusă poate fi eliminată prin efectul presiunii. Rămîne totuși o cantitate mică fixată prin incluziune, adsorbție, legături de hidrogen, reținută de atomi de siliciu ca grupe OH. Chiar cristalul de cuarț obținut pe cale hidrotermală conține grupe OH. Este aproape imposibil de a obține o soluție chiar diluată de acid ortosilicic. Silicea dă cu apa o soluție care conduce slab curentul electric ceea ce permite să se admită echilibrele :

$$SiO_2 + nH_2O \rightleftarrows H_{2n}[SiO_{2+n}]$$

$$H_{2n}[SiO_{2+n}] \rightleftarrows H^+ + [SiO_{2+n}H_{2n-1}]^-$$

Soluțiile de acid silicic mai mult sau mai puțin pure se obțin prin hidroliza tetraclorurii de siliciu :

$$SiCl_4 + H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

Prin acțiunea acizilor asupra esterilor ortosilicici $Si(OR)_4$ și disilicici $(RO)_3-Si-O-Si(OR)_3$ R. Aelion, A. Loebel și F. Eirich (1950) au obținut acid silicic. Prin hidroliza tetraacetosiloxanului $Si(OCOCH_3)_4$, G. Schott și E. Fischer (1959) au obținut acid ortosilicic. G. B. Alexander (1953) a utilizat rășinile schimbătoare de cationi

pentru a obţine acidul ortosilicic. Acizi silicici se obţin şi prin acţiunea acizilor asupra silicaţilor.

Soluţiile de acid silicic sînt instabile. Condensarea depinde de *p*H-ul mediului, de temperatură, de concentraţie etc. Acidul silicic proaspăt format reacţionează cu acidul molibdic cu formarea unui complex colorat $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$. Aceasta permite cercetarea evoluţiei acidului silicic deoarece formele condensate de acid silicic nu dau această reacţie. Evoluţia acidului silicic a mai fost studiată crioscopic, prin măsurarea conductibilităţii, a *p*H-ului, a viscozităţii soluţiei. Procesul de condensare a fost studiat de H. N. Baumann (1959).

Soluţiile de acid silicic suficient de concentrate se gelifică. Masa lor moleculară şi viscozitatea cresc cu timpul. Gelurile de silice prezintă multiple aplicaţii datorită în primul rînd proprietăţii lor adsorbante.

Silicaţii. Silicaţii naturali au provenit din magma topită. Se formează la început silicaţi săraci în SiO_2, adică ortosilicaţi, apoi silicaţi cu un conţinut mai mare în SiO_2 (feldspaţi, mică) şi în sfîrşit dioxid de siliciu curat.

Silicaţii nu sînt coloraţi. Unii sînt duri, greu fuzibili, cu luciu sticlos. Formulele lor chimice nu pot fi interpretate în mod simplu. Proprietăţile silicaţilor sînt determinate în primul rînd se structura lor.

Structura silicaţilor se poate elucida prin luarea în considerare concomitentă a rezultatelor analizei chimice şi a metodelor fizico-chimice de analiză structurală, în special metoda razelor X. Existenţa unui motiv cristalin are sens numai în fază solidă.

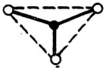
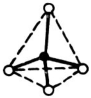
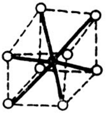
Atomii de siliciu sînt înconjuraţi de patru atomi de oxigen. Legăturile între siliciu şi oxigen sînt covalente şi dirijate în spaţiu. Siliciul se găseşte în stare de hibridizare sp^3. Ionul ortosilicat SiO_4^{4-} conţine tetraedre simple. Două tetraedre unite printr-un vîrf formează ionul de disilicat $Si_2O_7^{6-}$. Tetraedrele se pot uni prin două vîrfuri pentru a forma cicluri cu formulă $(SiO_3)_n^{2n-}$ sau lanţuri de metasilicaţi cu formulă $(SiO_3)_n^{2n-}$. Lanţurile se pot lega în benzi, cînd unele din tetraedre se leagă prin trei vîrfuri, rezultînd unitatea structurală $(Si_4O_{11})^{6-}$. Cînd trei vîrfuri ale tuturor tetraedrelor se leagă cu alte tetraedre, rezultă compuşi bidimensionali cu motivul $(Si_2O_5)^{2-}$. Cînd tetraedrul se leagă prin toate vîrfurile rezultă compuşi tridimensionali.

Un rol esenţial în silicaţi îl are oxigenul, care fiind cel mai voluminos ion din silicaţi şi fiind cei mai numeroşi determină geometria silicaţilor. Ceilalţi cationi cu raze mai mici ocupă golurile formate de atomii de oxigen. Posibilitatea acestor cationi de a intra în aceste goluri depinde de raportul razelor r_{cation}/r_{anion} şi de numărul de anioni din care este format golul respectiv. Fiind edificii ionice legate prin forţe dirijate de legea lui Coulomb, este necesar ca sarcina unui ion să fie neutralizată de vecinii săi imediaţi, ceea ce este exprimat de regula lui L. Pauling (1929). Substituţiile izomorfe sînt foarte frecvente în silicaţi. Pentru a se înlocui, ionii trebuie să aibă aproape aceeaşi rază ionică. În caz contrar va trebui să se substituie mai multe specii pentru ca să se

obțină electro-neutralitatea ansamblului (V. M. Goldschmidt — 1937). De exemplu, un ion Si^{4+} poate fi înlocuit de ionii Al^{3+} și Na^{+}. Distanța Si—O este 1,62 Å, mai mică decît suma razelor celor doi ioni de siliciu (0,39 Å) și oxigen (1,32 Å) ceea ce relevă o polarizare puternică. Raportul razelor ionice ale aluminiului și oxigenului este $0{,}75/1{,}32 = 0{,}43$. Deci aluminiul poate lua locul siliciului în golurile tetraedrice și mai poate ocupa goluri octaedrice.

Elementele care apar în silicați au numere de coordinație diferite (tabelul 128). Silicații se pot clasifica din mai multe puncte de vedere.

Tabelul 128. **Numere de coordinație ale elementelor care apar în silicați**

Poliedru de coordinare	Numărul de coordinație	Poliedru	$\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$	Exemple
	3	triunghi	$\geqslant 0{,}155$	$[BO_3]$, $[BO_4]$
	4	tetraedru	$\geqslant 0{,}225$	$[BeO_4]$, $[SiO_4]$
	6	octaedru	$\geqslant 0{,}144$	$[AlO_6]$, $[AlO_4]$ $[TiO_6]$, $[MgO_6]$ $[FeO_6]$, $[MnO_6]$
	8	cub	$\geqslant 0{,}732$	$[NaO_8]$, $[NaO_6]$ $[CaO_8]$, $[CaO_6]$
	12	dodecaedru	$\geqslant 1{,}00$	$[KO_8]$, $[KO_{12}]$ $[BaO_{12}]$

După raportul oxigen legat la siliciu față de oxigen legat la cationi, există subsilicați cu raportul mai mic decît 1 la 1. (ex. andalusita $Al_2O_3SiO_2$) monosilicați (raport 1 :1), disilicați (raport 2 : 1) și trisilicați (raport 3 : 1); (ex. ortoza $K_2O.Al_2O_6$, $6SiO_2$).

Silicații se pot clasifica după acizii ipotetici de la care provin în ortosilicați care sînt săruri ale acidului H_4SiO_4, ortodisilicați care sînt săruri ale acidului $H_6Si_2O_7$, metasilicați care sînt săruri ale acidului H_2SiO_3, metadisilicați ($H_2Si_2O_5$), trisilicați ($H_4Si_3O_8$) și polisilicați $[H_{2x}Si_yO_{(2y+x)}$ $y = 3]$.

Silicații pot fi clasificați din punct de vedere structural (tabelul 129). În toate aceste structuri există unitatea SiO_4^{4-} cu o structură tetraedrică a grupei SiO_4^{4-}.

Tabelul 129. **Tipuri de structuri de silicați**

Structura	Grupa	Exemple	
		Compusul	Formulă
Insulară	SiO_4^{-}	Försterit	Mg_2SiO_4
	$Si_2O_7^{6-}$	Tortveitit	$Sc_2Si_2O_7$
	$Si_3O_9^{6-}$	Benitoit	$BaTiSi_3O_9$
	$Si_6O_{18}^{12-}$	Beryl	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Lanț	$(SiO_3^{2-})_n$	Enstatit	$MnSiO_3$
		Wollastonit	$Ca_3Si_3O_9$
		Rhodonit	$Mn_5Si_5O_{15}$
Bandă	$(Si_4O_{11})^{6-}$	Tremolit	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	$(Si_6O_{17})^{10-}$	Xonotlit	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$
Bidimensională	$(Si_2O_5^{2-})_n$	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
		Mică	$Al_2KSi_3AlO_{10}(OH)_2$
		Caolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Tridimensională		Feldspați	
	SiO_4^{4-}	Albit	$NaAlSi_3O_8$
	AlO_4^{5-}	Sodalit	$Na_8Cl_2Si_6Al_6O_{24}$
		Natrolit	$Na_2Si_3Al_2O_{10} \cdot 2H_2O$
	(SiO_2)	Cuarț	SiO_2

Diferite structuri rezultă din modul de legare al acestor tetraedre (structuri insulare fig. 225, structuri în lanț fig. 266, structuri în bandă fig. 267 și structuri stratificate fig. 268).

Structura silicaților. Silicații cu structură insulară. Principalii silicați care conțin ioni SiO_4^{2-} sînt: försteritul Mg_2SiO_4, fayatitul Fe_2SiO_4, olivina $(Mg, Fe)_2$ SiO_4, zirconul $ZrSiO_4$, toritul $ThSiO_4$, grosularul $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, norbergitul $Mg_3(OH,F)_2$ (SIO_4), topazul $Al_2[F_2(SiO_4)]$, silimanitul, andaluzitul și cianitul, toate cu formula $Al_2[O(SiO_4)]$, mulitul $3Al_2O_3.2SiO_2$ etc.

Dintre silicații care conțin ioni $Si_2O_7^{6-}$ se citează tortveititul $Sc_2Si_2O_7$ și hemimorfitul Zn_4 $[(OH)_2$ $Si_2O_7].H_2O$.

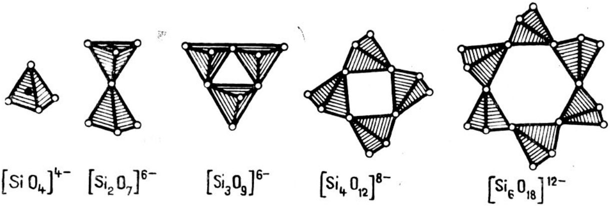


Fig. 265

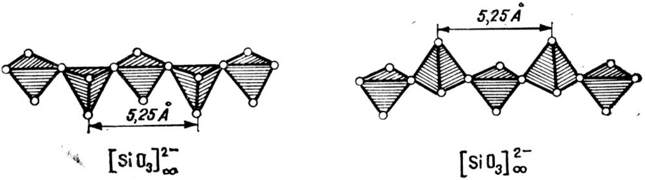


Fig. 266

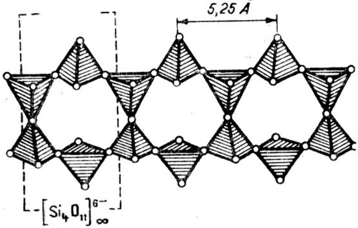


Fig. 267

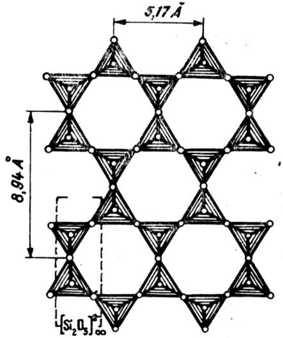


Fig. 268

În structura olivinei (fig. 269) se pot distinge tetraedre izolate $[SiO_4]^{4-}$ şi octaedre izolate MgO_6 (J. Biscoe şi B. E. Warren — 1933). Fiecare oxigen O^{2-} din vîrful tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ îşi împarte o valenţă liberă cu trei atomi de magneziu.

Valenţa electrostatică a siliciului este $\frac{4}{4} = 1$, cea a magneziului este $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Un atom de oxigen interacţionează cu un atom de siliciu şi cu trei atomi de magneziu. Sarcina oxigenului este neutralizată deci local:

$$2 = \frac{4}{4} + 3 \cdot \frac{2}{6} = 2$$

Valenţa electrostatică a oxigenului este $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Fiecare magneziu este legat de şase oxigeni. Sarcina doi a magneziului este neutralizată local deoarece: $6 \cdot \frac{2}{6} = 2$. Fiecare oxigen din vîrful tetraedrului de siliciu neutralizează $\frac{1}{3}$ sarcini ale magneziului. De oarece un astfel de oxigen este legat de trei ioni de magneziu, înseamnă că un ion de oxigen din vîrful tetraedrului SiO_4^{4-} cheltuieşte pentru neutralizarea sacinilor magneziului $3 \cdot \frac{1}{3} = 1$ sarcini şi îi vor rămîne una pentru neutralizarea sarcinilor siliciului. Întrucît există patru astfel de atomi pentru fiecare siliciu înseamnă că sarcina patru a siliciului este neutralizată local.

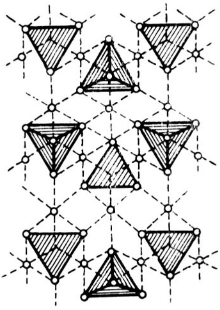


Fig. 269

Topazul $Al_2[F_2SiO_4]$. Ionul F^- poate fi substituit prin ionul OH^-. În structura topazului (fig. 270) apar tetraedre $[SiO_4^{4-}]$ izolate şi octaedre $[AlO_4, OH, F]$. Din cele şase vîrfuri ale grupei octaedrice, patru sînt ocupate de oxigen, unul de ioni OH^- şi celălalt de ioni F^-. Fiecare octaedru are patru vîrfuri comune cu tetraedrele SiO_4^{4-} prin punţi de oxigen. Celelalte două vîrfuri ale octaedrelor sînt comune cu octaedrele vecine prin punţi de

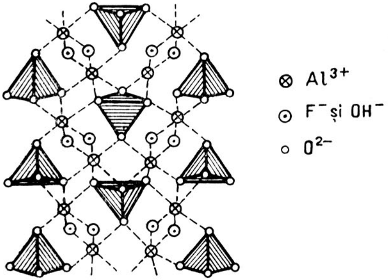


Fig. 270

OH^- și F^-. Fiecare ion O^{2-} din vîrfurile tetraedrelor SiO_4^{4-} își împarte valența între doi ioni de aluminiu. Fiecare ion de aluminiu își neutralizează sarcina cu $2 \cdot \frac{1}{2}$ sarcini ale ionilor OH^- și F^- și cu $4 \cdot \frac{1}{2}$ sarcini de la ionii O^{2-} : $3 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{2}$.

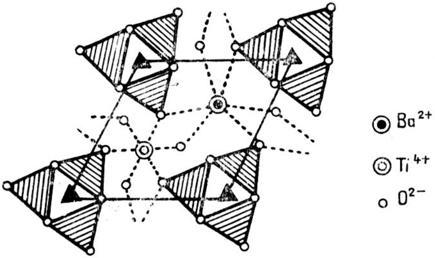


Fig. 271

B e n i t o i t u l $BaTi(Si_3O_9)$. Structura sa constă din cîte trei tetraedre SiO_4^{4-} care se leagă ciclic. (J. D. H. D o n n a y și W. N o w a c k i—1954). Titanul și bariul ocupă goluri octaedrice formînd grupe (BaO_6) și (TiO_6) (fig. 271).

Ionii de oxigen de la grupul tetraedrelor libere ale ciclului își satisfac valențele după formula :

$$2 = 1 \cdot \frac{4}{4} + 1 \cdot \frac{4}{6} + 1 \cdot \frac{2}{6}$$

Ionii de oxigen exterior ciclului își neutralizează sarcina cu sarcini de la titan $\left(\frac{4}{6}\right)$, de la bariu $\left(\frac{2}{6}\right)$ și de la siliciu $\left(\frac{4}{4}\right)$ după formula :

$$2 = \frac{4}{6} + \frac{2}{6} + \frac{4}{4}$$

Alți silicați ciclici sînt wolastonitul $Ca_3(Si_3O_9)$ și berilul $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$.

Silicații cu structură în lanț. Silicații cu macroioni liniari se împart în două grupe : grupa piroxenilor și a amfibolilor. Reprezentanții caracteristici din grupa piroxenilor sînt : enstatitul $MgSiO_3$, diopsidul $CaMg(SiO_3)_2$, spodumenul $LiAl(SiO_3)_2$ jadeitul $LiAl(SiO_3)_2$. Din grupa amfibolilor fac parte : antofilitul $Mg_7[(HO)_2(Si_4O_{11})_2]$ tremolitul $Ca_2Mg_5[(HO)_2(Si_4O_{11})_2]$, hornblendele dintre care se citează azbestul $Mg_6[(HO)_6(Si_4O_{11})]H_2O$.

Grupele SiO_4^{4-} se pot lega între ele sub formă de lanţuri simple sau lanţuri duble. Astfel de silicaţi se găsesc în clasa piroxenilor : clinoenstatitul $MgSiO_3$, diopsidul $CaMg(SiO_3)_2$ etc. În wollastonit $CaSiO_3$ sau $Ca_3Si_3O_9$ se recunosc lanţuri triple.

C l i n o e n s t a t i t u l. Structura clinoenstatitului (B. E. W a r r e n şi J. B i s c o e — 1931) se caracterizează prin lanţuri formate din tetraedre SiO_4^{4-} legate prin vîrfuri (fig. 272). Radicalul care se repetă este SiO_3^{2-} de unde formula clinoenstatitului se poate scrie $Mg_2Si_2O_6$. Alături de lanţurile de tetraedre de siliciu apar lanţuri de octaedre MgO_6 cu vîrfuri comune.

D i o p s i d u l. Structura diopsidului (B. E. W a r r e n şi W. L. B r a g g — 1928) se caracterizează prin lanţuri formate din tetraedre SiO_4^{4-} legate prin vîrfuri. Atît ionii de magneziu cît şi cei de calciu ocupă goluri octaedrice. În diopsid o parte din ionii de magneziu din structura clinoenstatitului sînt înlocuiţi izomorf prin ioni de calciu. Deoarece volumul ionilor de Ca^{2+} este mai mare decît al ionilor de Mg^{2+} structura devine mai afînată. Din această cauză prezintă o stabilitate mai mică. Stabilitatea mai mică îi permite să aibă o activitate chimică mai mare decît clinoenstatitul. Un ion de calciu ca şi unul de magneziu îşi neutralizează local sarcinile deoarece ocupînd goluri octaedrice se leagă de şase ioni de oxigen care le neutralizează fiecare cîte o treime din sarcină (fig. 273).

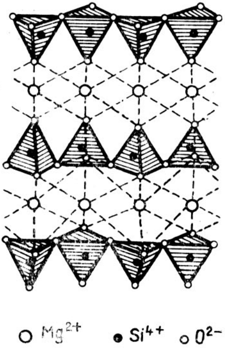


Fig. 272

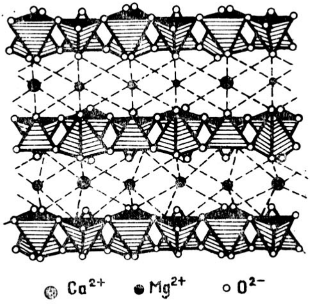
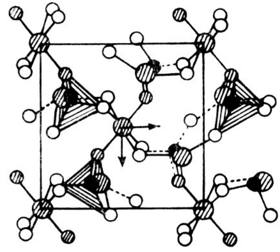


Fig. 273

Silicaţi cu structură bidimensională. Principalii silicaţi cu structură stratificată, bidimensională sînt : apofilitul KCa_4 $(F)(Si_2O_5)_4 . 8H_2O$, caolinitul, dickitul şi nacritul toţi cu formula $Al_2(HO)_4(Si_2O_5)$, talcul $Mg_3(HO)_2$ $(Si_2O_5)_2$ pirofilitul $Al_2(HO)_2(Si_2O_5)_2$, montmorilonitul $Al_2(HO)_2(Si_2O_5)_2$ muscovitul $KAl_2[(OH),F)_2(AlSi_3O_{10})]$, biotitul $K(Mg, Fe)_3[(HO, F)_2$ $(AlSi_3O_{10})]$.

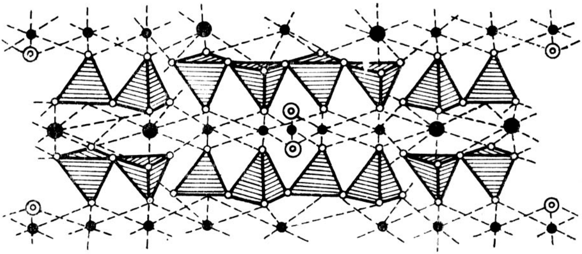
O structură bidimensională cu grupe perechi este formată de aluminosilicatul de aluminiu cu formula $Al(AlSiO_5)$. Aceasta se numeşte silimanit (fig. 274). Se recunosc grupe tetraedrice de SiO_4^{4-} şi AlO_4^{5-} care formează două cîte două perechi distribuite în lanţuri în direcţia axei *c*. În vîrfurile şi în centrul patrulaterului se observă octaedre (AlO_6) care îşi leagă vîrfurile cu tetraedrele şi formează un lanţ de-a lungul unei axe perpendiculare pe planul figurii (axa *c*). Această structură în lanţ imprimă un caracter fibros acestui silicat.



Al^{3+} ; ○ O^{2-} ; ● Si^{4+}

Fig. 274

O structură bidimensională dublă cu grupe perechi apare în tremolit şi crisotil. Aceştia sînt hidrosilicaţi de calciu şi magneziu. Tremolitul are formula $2CaO.5MgO.8SiO_2.H_2O$, iar crisotilul are formula $3MgO.2SiO_2.2H_2O$. Structura tremolitului (B. E. Warren — 1929) este dată în fig. 275. Se observă lanţuri fragmentate de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$, lanţuri fragmentate de octaedre (MgO_6), grupe (CaO_8) aşezate între lanţuri şi care au provocat fragmentarea acestora. În vîrfurile ectaedrelor (MgO_6)



● Mg^{2+} ○ O^{2-} ● Ca^{2+} ⊙ OH^-

Fig. 275

sînt aşezaţi fie ioni de oxigen cu valenţă liberă, comuni tetraedrelor de $(SiO_4)^{4-}$, fie hidroxil $(OH)^-$. Se observă că vîrfurile octaedrelor ocupate cu ionii O^{2-} sînt comune cu vîrfurile tetraedrelor, pe cînd vîrfurile ocupate de OH^- nu sînt comune. Aceşti silicaţi cu structură în bandă au

aspect fibros. Cînd legătura dintre lanțuri este slabă, clivajul este pronunțat. Fenomenul se observă mai ales la crisotil.

Silicați cu structură stratificată. Melilitele, akermanitul, gehlenitul sînt silicați anhidri cu structură stratificată. Pirofilitele, talcul, mica, caolinitul, mineralele argiloase sînt silicați hidratați cu structură stratificată.

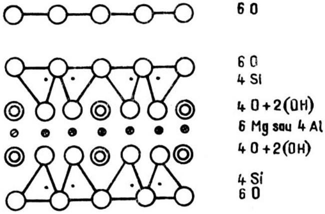


Fig. 276

T a l c u l (steatitul). Talcul este un silicat de magneziu hidratat cu formula $3MgO.4SiO_2.H_2O$. În structura talcului (S. B. H e r d r i c k s — 1938) (fig. 276), se observă tetraedre (SiO_4) și octaedre $[MgO_4(OH)_2]$. Tetraedrele (SiO_4) se leagă între ele prin trei punți de oxigen formînd cicluri de cîte șase. Bazele tetraedrelor formează un plan, de unde rezultă o structură stratificată. Vîrful liber al tetraedrelor este comun cu vîrful octaedrelor. Ionii O^{2-}, Si^{4+}, Mg^{2+}, OH^- sînt așezați fiecare în cîte un strat paralel cu straturile formate de ceilalți atomi. Două straturi de tetraedre și unul de octaedre formează un pachet de straturi. Pachetele de straturi se leagă între ele prin forțe van der Waals. Din aceasta rezultă clivajul foarte pronunțat al talcului.

M i c a. Mica este un aluminosilicat de potasiu hidratat cu formula : $Al_2K[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$. În structura acestui silicat (fig. 277) se observă tetraedre (SiO_4^{4-}) și (AlO_4^{5-}), așezate în cicluri de cîte șase, legate prin punți de oxigen (W. W. J a c k s o n, J. W e s t — 1933), la trei tetraedre (SiO_4^{4-}) se intercalează un tetraedru (AlO_4^{5-}). Între două straturi se plasează octaedre $[AlO_4(OH)_2]$ cu patru vîrfuri ocupate de ionii oxigen ai tetredrelor (SiO_4^{4-}) și două ocupate de ionii OH^-.

Tetraedrele (AlO_4^{5-}) dispun de o valență liberă a oxigenului care este neutralizată de ioni cu rază mare ca : K^+, Na^+, Ca^{2+}. La 16 tetraedre de aluminiu și siliciu apar patru cationi K^+ în goluri dodecaedrice (KO_{12}) (fig. 277). Ionii O^{2-}, Si^{4+}, Al^{3+}, K^+, OH^- sînt aranjați fiecare în planuri separate paralele, de unde rezultă structura stratificată. Straturile sînt legate prin ionii alcalini unde legătura este mai slabă și substanța clivează. Cationii

alcalini legați mai slab sînt foarte reactivi. În acest mod se explică reacția : mică $+ H_2O =$ caolinit.

M o n t m o r i l o n i t u l. Aceeași structură ca a montomorilonitului o au mineralele argiloase : pirofilitul, ilitele, cloritul, beidelitul etc. Montmorilonitul are formula $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$. Structura

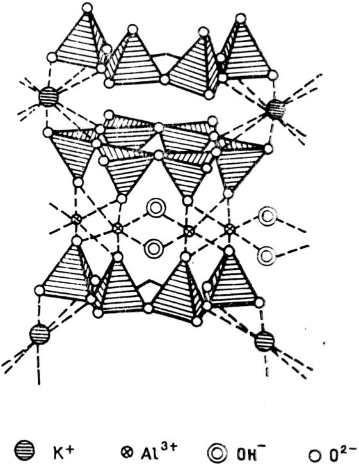


Fig. 277

montmorilonitului (fig. 278) conține două straturi de tetraedre (SiO_4^{4-}) dispuse în inele hexagonale. Aceste straturi sînt legate prin intermediul unui strat de octaedre $[AlO_4(OH)_2]$ care posedă vîrfuri comune cu ale tetraedrelor. Aceste trei straturi constituie un pachet, de formulă $Al_2O_3 . 4SiO_2 . H_2O$. Montmorilonitul absoarbe apă între pachetele de straturi care nu sînt legate propriu-zis de rețea, de unde rezultă formula $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 . H_2O + nH_2O$. Moleculele de apă ocupă vîrfurile unei prisme hexagonale. De aci rezultă că în jurul unui oxigen al unei molecule de apă se găsesc patru alte molecule în vîrfurile unui tetraedru. Cantitatea de apă dintre straturi este variabilă. La deshidratare apa este cedată progresiv cu ridicarea temperaturii. Distanța dintre straturi scade de la montmorilonitul saturat cu apă 19,6 Å, la cel uscat în aer, la 8,6 Å. Prin uscare cristalul se contractă prin hidratare se umflă. Plasticitatea argilelor montmorilonitice și bentonitice se explică prin structura lor.

C a o l i n i t u l. Caolinitul este un hidroaluminosilicat cu formulă $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$. Aceleiași formule îi corespunde dichitul, nacritul, anauxitul. Structura caolinitului constă dintr-un strat de tetraedre (SiO_4)

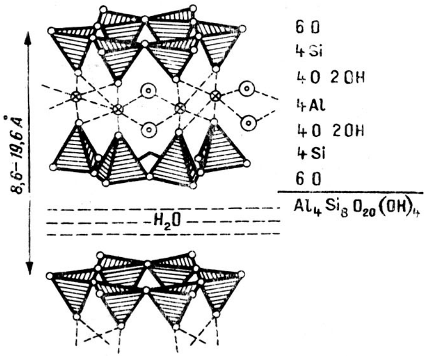


Fig. 278

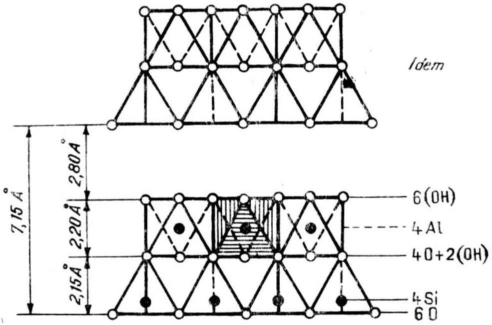


Fig. 279

legate între ele prin două vîrfuri în inele hexagonale (fig. 279) (J. W. G r u n e r – 1932). Din acest strat este legat un strat de octaedre

$[AlO_2(OH)_4]$. Fiecare ion Al^{3+} își neutralizează sarcina cu $2 \cdot \frac{1}{2}$ sarcini de a ionii de oxigen și cu $4 \cdot \frac{1}{2}$ sarcini de la ionii OH^-. Acest pachet de straturi nu este legat în nici un fel de pachetul următor. De aici urmează clivajul caolinitului. Așezarea straturilor unele sub altele ordo-

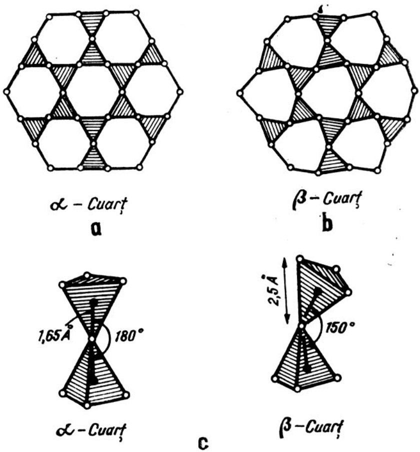


Fig. 280

nează grupele structurale sub o anumită înclinare caracterizată de unghiul dintre axele (100) și (001).

Caolinitul s-a format la temperatură joasă, dichitul în apele hidrotermale la temperaturi mijlocii, nacritul la temperaturi mai înalte prin fenomene hidrotermale și pneumatolitice.

Silicați cu structură tridimensională. Stările polimorfe ale silicei: cuarțul, tridimitul și cristobalitul au o structură formată din tetraedre (SiO_4^{4-}) formînd inele hexagonale care se leagă prin toate vîrfurile cu punți de oxigen (fig. 280, *a*, *b*).

În β-cuarț nodurile ocupate de atomii SiOSi formează un unghi de 150°, pe cînd în α-cuarț și α-tridimit acesta este de 180°. În consecință tetraedrii în β-cuarț se rotesc în sensul unui șurub cu pas dublu (fig.280, *a*, *b*, *c*). În α-cuarț și α-tridinit fiecare al treilea rînd al rețelei spațiale se

repetă. În cristobalit unghiul SiOSi este tot de 180°, dar așezarea este de așa natură încît se repetă al patrulea rînd al rețelei spațiale.

F e l d s p a ț i i. Feldspații sînt aluminosilicați alcalini sau alcalino-pămîntoși. Se cunoaște albitul $Na[Si_3AlO_8]$, anortitul $Ca(Si_2Al_2O_8)$,care sînt feldspați sodici sau plagioclazi (triclinici), și ortoclasul $K(AlSi_3O_8)$, celsianul $Ba(Al_2Si_2O_8)$ care sînt feldspați potasici (monoclinici).

Structura feldspaților este alcătuită din grupe (SiO_4^{4-}) și (AlO_4^{5-}) așezate în inele de cîte patru (fig. 281). La feldspații alcalini (H. S ö r u m — 1953) fiecare inel este format din trei tetraedre (SiO_4^{4-}) și un tetraedru (AlO_4^{5-}) iar la cei alcalino-pămîntoși două inele sînt de un fel și două de altul. Tetraedrele SiO_4^{4-} au toate valențele saturate și fiecare tetraedru (AlO_4^{5-}) are o valență liberă. Această valență este saturată de ionul Na^+. În cazul anortitului la fiecare două tetraedre (AlO_4^{5-}) există un ion Ca^{2+}. Cationii ocupă goluri decaedrice (NaO_{10} și CaO_{10}). Clivajul are loc pe direcția planelor formate de cationii Na^+ sau Ca^{2+}.

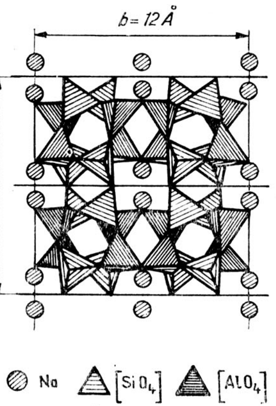


Fig. 281

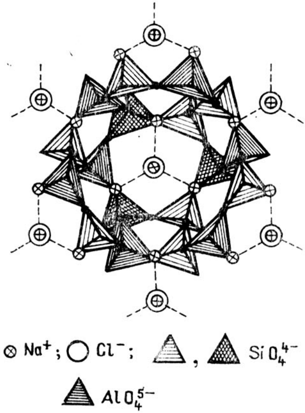


Fig. 282

Prin hidratare acești cationi sînt înlocuiți cu molecule de apă. Hidratarea sau hidroliza feldspaților stă la baza genezei caolinitului și argilelor.

S o d a l i t u l. Zeoliții și ultramarinele sînt aluminosilicați cu structură tridimensională. Se cunosc zeoliții : natrolitul $Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$, heulanditul $Ca(Al_2Si_6O_{16}) \cdot 5H_2O$ și analcitul $Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$.

Sodalitul clorosodic are formula $Na_8Cl_2(Si_6Al_6O_{24})$ și ultramarinul $Na_8[(S_2)(AlSiO_4)_6]$. În sodalit apar inele de 12 tetraedri (SiO_4^{4-}) și (AlO_4^{5-}) de formulă $(Si_6Al_6O_{24})^{6-}$. În inele alternează un tetraedru de (SiO_4^{4-}) cu unul

de (AlO_4^{5-}). Inelele mari se închid cu inele de șase tetraedre și formează o structură cavernoasă (T. F. W. B a n t h — 1932). În caverne se plasează cationi cu rază mare Na^+, K^+, Ca^{2+} etc. și anioni cu rază mare Cl^-, SO_4^{2-}, OH^- etc. (fig. 282).

La un inel de șase tetraedre se adiționează un ion Cl^- și patru ioni Na^+ cu coordinarea ($ClNa_4^{3-}$). Sarcina clorului este neutralizată conform relației : $1 = 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot$ Celor patru ioni de Na^+ le rămîn cîte $\frac{3}{4}$ sarcini, deci în total $4 \cdot \frac{3}{4} = 3$ sarcini ale ionului complex ($ClNa_4^{3-}$). Inelul de șase tetraedre conține trei tetraedre (AlO_4^{5-}), cu trei sarcini negative de oxigen care sînt neutralizate de trei sarcini pozitive ale sodiului.

Așezarea ionilor Cl^- și Na^+ în golurile mari este foarte labilă. Ionii pot migra din rețea fără ca aceasta să se modifice. Ionii Cl^- pot fi substituiți de ioni SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^- etc., iar ionii Na^+ pot fi substituiți cu ioni K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. Acestea sînt reacții reversibile de schimb de ioni sau reacții zeolitice. În cavități intră molecule de apă sau alte molecule care se leagă prin forțe van der Waals. Cavitățile posedă anumite dimensiuni. Nu pot intra în aceste cavități molecule mai mari. De asemenea, moleculele foarte mici față de dimensiunile cavității sînt reținute slab. În consecință, zeoliții sînt absorbanți selectivi.

În ultramarin o serie de grupe negative intră în cavități $NaSO_4^-$, NaS_3^-, S_2^{2-} și neutralizează sarcinile electro-pozitive ale agregatului tridimensional $Na_8Al_6Si_6O_{24}^{2+}$. Mineralul lazurit $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$ are o culoare frumoasă albastră. Borul poate substitui siliciul și aluminiul; selenul și telurul pot înlocui sulful; sodiul poate fi substituit de multe elemente (F. M. J a e g e r — 1929). Litiul produce o culoare albastru sau violet, manganul verde, selenul roșu, telurul galben etc.

Tehnologia silicaților. *Cimentul.* Se numesc cimenturi acele substanțe care formează un mortar împreună cu nisip și care se întăresc numai în contact cu apa.

Cimentul portland se obține prin calcinarea unui amestec de piatră de var și argilă în proporțiile care să asigure o compoziție finală dorită. Componentele măcinate și amestecate se ard în cuptoare rotative tubulare, încălzite direct cu flacără de gaz, păcură sau praf de cărbune, la 1400—1450°C. Materialul se prezintă sub forma unor granule cenușii (klincher) din cauza unui început de topire. Acesta se macină foarte fin. Compoziția medie a cimentului este dată în tabelul 130.

Studiul microscopic relevă existența unei mase sticloase în care se găsesc compuși cristalini, numiți după literele alfabetului: alit, belit, celit etc.

Prin sinteză, microscopic, roentgenografic, s-a dovedit că alitul este silicat tricalcic ($3CaO \cdot SiO_2$). Acesta formează soluții solide cu aluminatul tricalcic ($3CaO \cdot Al_2O_3$), în anumite limite.

Belitul constă din β-$2CaO \cdot SiO_2$ sub 1450°C și α-$2CaO \cdot SiO_2$ la temperaturi mai mari. Belitul nu este un compus pur și formează soluții solide cu aluminați, feriți etc.

Celitul constă din compusul $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ care nu este pur. O altă formă de celit care apare în clincherele răcite lent are formula:

Tabelul 130. **Compoziția cimentului Portland**

Component	%	Component	%
SiO_2	18–26	MgO	1–5
Al_2O_3	4–12	Na_2O+K_2O	0–2
Fe_2O_3	2–5	SO_3	0,5–2,5
CaO	58–66	CO_2+H_2O	0,5–5

$3CaO \cdot Al_2O_3$—$Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$. Sticla împreună cu celitul umple spațiile goale dintre cristalele de alit și belit.

Întărirea cimentului la hidratare se explică prin formarea hidroxidului și aluminatului de calciu hidratați și cristalizați, în timp ce silicații se transformă în hidrosilicați de calciu coloizi (geluri), prin care se realizează coeziunea masei.

Ceramica. Silicații tehnici care formează mase ceramice sînt foarte diferiți după scopul pentru care se fabrică; cărămizi, teracote, faianțe, gresii ceramice, porțelanuri, mase de izolatori electrotehnici etc.

Materia primă din care se fabrică masele ceramice este argila. Aceasta provine din silicații eruptivi, prin degradare, sub acțiunea agenților atmosferici. La distrugerea rețelei cristaline se îndepărtează cationii solubili (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) și rămîne un silicat de aluminiu insolubil. Prin degradarea feldspaților se formează caolinit de compoziție $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Argila ceramică se deosebește de caolin prin plasticitate mare și un conținut de oxid de fier. Plasticitatea este determinată de silicații de aluminiu coloizi care apar ca geluri.

Porțelanul se obține dintr-un amestec de caolin (50%), cuarț (25%) și feldspat (25%). Porțelanul se arde la circa 900°C, apoi se acoperă cu un strat de glazură și după uscare se arde a doua oară la 1400—1450°C. Glazura porțelanului se obține din feldspat, marmură, cuarț și caolin, fin măcinate și suspendate în apă. Obiectele se acoperă, prin înmuiere, cu un strat subțire din această masă care la topire trece într-o sticlă incoloră și transparentă. Pentru obiectele sanitare și tuburile de bazalt artificial se folosesc glazuri mai ușor fuzibile care conțin pe lîngă feldspat, cuarț, caolin și marmură, oxizi de plumb (litargă sau miniu) și borax. Acestea se topesc împreună obținîndu-se o sticlă numită frită, care după măcinare se suspendă în apă.

Porţelanul comun conţine mulit care este componentul principal valoros, cristobalit care este un component accidental nedorit şi masa sticloasă care nu favorizează proprietăţile mecanice.

În afară de porţelanul comun se realizează sisteme cu proprietăţi remarcabile care le fac utilizabile ca izolatori electrotehnici, condensatori, bujii pentru motoare, scule pentru aşchiere etc.

Glazurile şi emailurile se colorează cu oxizi metalici. Oxidul de cobalt produce o culoare albastră, oxidul de crom o culoare verde, oxidul de cupru una roşie, cel de uraniu neagră şi cel de fier brună.

Refractarele sînt mase ceramice poroase sau dense rezistente la temperaturi înalte (peste 1600°C). Refractarele se ard la temperaturi înalte timp îndelungat pînă la stabilirea unui echilibru termic şi apariţia unei faze lichide în cantitate mică, care serveşte ca liant. Răcirea se face foarte lent pentru a se produce fenomene de cristalizare. În aceste condiţii se obţine un compus omogen.

Există refractare pe bază de silice, refractare argiloase, refractare aluminoase, magnezitice, dolomitice, şi superrefractare din oxizi rari.

Din studiul unor sisteme binare se constată că oxizii metalelor divalente măresc refractaritatea (punctele de topire) pînă la 2500°C. Oxizii metalelor trivalente produc o creştere mică a refractarităţii. Oxizii metalelor tetravalente (CeO_2, ZrO_2, ThO_2) măresc refractaritatea pînă la circa 3000°C.

Materia primă de bază pentru obţinerea superrefractarelor este dioxidul de zirconiu.

Sticla. Prin răcirea cuarţului topit se obţine un material transparent asemănător sticlei obişnuite, fără punct de topire definit, numit sticlă de cuarţ. Aceasta se înmoaie la circa 1500°C şi poate fi prelucrată prin suflare la o temperatură mai înaltă. Vasele din sticlă de cuarţ sînt rezistente la acizi (cu excepţia HF, H_3BO_3, H_3PO_4, baze) şi transparente în ultraviolet. Coeficientul de dilataţie termică al sticlei de cuarţ este $\frac{1}{18}$ din cel al sticlei obişnuite. Vasele din cuarţ încălzite la incandescenţă nu se sparg prin răcire bruscă în apă.

Sticlele sînt materiale care la temperatura camerei sau la temperaturi mai mari formează o masă rigidă, cu formă proprie, cu rezistenţă mecanică şi duritate mare, cu coeficient de dilataţie mic şi spărtură concoidală. La temperatură mai înaltă se comportă ca lichidele subrăcite cu viscozitate mare. Sticlele sînt izotrope, nu au punct de topire fix, se înmoaie la o temperatură mai joasă decît cea la care se topesc. Dau cu razele X numai cîteva inele de difracţie difuze.

Pot forma sticle următoarele substanţe : Se, BeF_2, SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, $CaSiO_3$, $PbSiO_3$, $Li_2B_2O_4$, $Na_2B_4O_7$, $Cd_2P_2O_7$. Toate acestea au o structură macromoleculară. Cu raze X s-a stabilit că în stare sticloasă atomii au aceeaşi vecinătate ca şi în cristal, cu deosebirea că atomii mai depărtaţi au o aşezare mai puţin regulată decît în cristal. Astfel, în dioxidul de siliciu sticlos există grupe tetraedrice SiO_4 ca şi în cristalele de cuarţ,

însă aceste grupe sînt unite în mod mai puțin ordonat decît în cristal. În fig. 283 se prezintă după W. H. Zachariasen o rețea plană pentru o structură cristalină și una sticloasă plană (pentru simplificare), în timp ce cristalele reale și sticlele sînt tridimensionale.

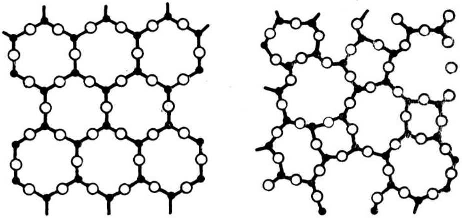


Fig. 283

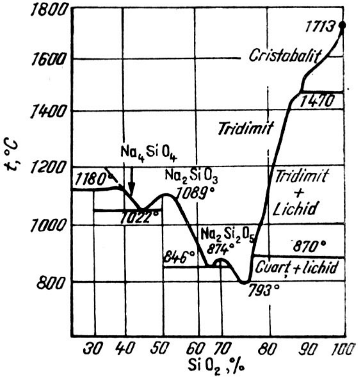


Fig. 284

Sticla are un conținut de energie mai bogat decît cristalul și se găsește într-o formă metastabilă tinzînd să cristalizeze. La temperaturi joase acest fenomen numit vitrifiere are loc lent din cauza viscozității mari a lichidului subrăcit.

Sticla de sodiu are compoziția aproximativă $6SiO_2 \cdot CaO \cdot Na_2O$. Posedă o culoare slab verzuie. Este utilizată la fabricarea geamurilor, oglinzilor și a sticlei comune.

Analiza termică a sistemului binar SiO_2—Na_2O (fig. 284), (o simplificare a celui ternar) a scos în evidență existența a trei silicați : Na_4SiO_4, Na_2SiO_3 și $Na_2Si_2O_5$. Aceștia au puncte de topire definite. Pe măsură ce crește conținutul în silice, produsul are tendința de a rămîne în stare de supratopire la răcire. Prin încălzire se înmoaie. Este deci o sticlă. Rețeaua este constituită din tetraedre SiO_4 mai mult sau mai puțin ordonate.

Sticlele de potasiu (Turingia și Boemia) au compoziția aproximativă : $6SiO_2 \cdot CaO \cdot K_2O$. Au puncte de topire mai înalte, sînt mai rezistente la variații de temperatură. Ele se utilizează la fabricarea vaselor de laborator.

Sticla pe bază de plumb are compoziția aproximativă : $6SiO_2 \cdot PbO \cdot K_2O$. Posedă indice de refracție și densitate mari. Este folosită la fabricarea cristalului.

Sticla Yena are compoziția aproximativă: $6SiO_2 \cdot CaO \cdot Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$. Se caracterizează prin rezistență la variații bruște de temperatură. Se utilizează la fabricarea termometrelor și a vaselor de laborator. Pentru mărirea rezistenței chimice se adaugă oxid de calciu sau de bariu.

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU SULFUL

Se cunoaște monosulfura și disulfura de siliciu.

Monosulfura de siliciu SiS. W. C. Schumb și W. J. Bernard — 1955 au obținut-o din elemente și prin acțiunea sulfului asupra disulfurii.

Sulfura de siliciu se prepară prin acțiunea unei sulfuri (FeS, ZnS, Al_2S_3) asupra dioxidului de siliciu în prezența carbonului :

$$3SiO_2 + Al_2S_3 + 3C = Al_2O_3 + 3SiS + 3CO$$

Este o substanță galben-oranj sau neagră, amorfă. Sublimă la 950°C și 30 mm Hg. Vaporii răciți brusc dau reacția :

$$2SiS \rightleftarrows SiS_2 + Si$$

Este atacată de oxigen și de hidroxizii alcalini :

$$SiS + 2KOH = SiO_2 + K_2S + H_2$$

Disulfura de siliciu SiS_2. A fost preparată prima dată de J. J. Berzelius (1826), din elemente. L. Malatesta (1948) utilizează aceeași metodă în prezența peroxidului de bariu amorsînd reacția cu o panglică de magneziu.

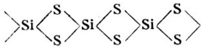
Se obține și prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra siliciului la roșu. Sulful reacționează cu siliciura de litiu, de cupru, sau de calciu rezultînd disulfură de siliciu. Dioxidul de siliciu reacționează cu hidrogenul sulfurat sau cu unele sulfuri :

$$2Al_2S_3 + 3SiO_2 \overset{1200°C}{=} 2Al_2O_3 + 3SiS_2$$

$$SiO_2 + 2FeS + 2C \overset{1650°C}{=} SiS_2 + 2Fe + 2CO$$

Disulfura de siliciu este un compus solid, alb, sub formă de ace lungi.

Structura disulfurii de siliciu (E. Zintl și K. Lossen — 1935) constă din tetraedrii SiS_4 legați prin laturile opuse pentru a forma un lanț :



Planul fiecărui romb compus din doi atomi de sulf și doi atomi de siliciu este perpendicular pe planele celor două romburi cu care este vecin. Lanțurile infinite în cristal se leagă prin forțe van der Waals. Are densitatea $d = 1{,}875$ la 25°C. Cristalizează în sistemul ortorombic. Se topește la 1090°C și fierbe la 1130°C. Impuritățile de carbon o fac fosforescentă. Disulfura de siliciu arde în aer :

$$SiS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + SiO_2$$

Hidrolizează în prezența apei. Se reduce cu oxidul de carbon :

$$SiS_2 + CO = COS + SiS$$

Cu sulfurile metalice formează, la încălzire, tiosilicați (Na, Mg, Al, Fe) :

$$SiS_2 + Na_2S = Na_2SiS_3$$

Cu amoniacul lichid formează diimida de siliciu :

$$SiS_2 + 4NH_3 = Si(NH)_2 + 2NH_4SH$$

Disulfura de siliciu se utilizează la desulfurarea fierului și a oțelurilor.

Siliciul formează compuși de tipul SiA și SiA_2 cu alte elemente (A = Se, Te).

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU AZOTUL

Tetraazotura trisilicică Si_3N_4. L. Weiss și Th. Engelhartd (1910), E. Friedrich și L. Sittig (1925) au realizat reacțiile respective :

$$3Si + 2N_2 \overset{1300-1420°C}{=} Si_3N_4$$

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 \overset{1500°C}{=} Si_3N_4 + 6CO$$

Existența altor compuși este pusă la îndoială.

Este o pulbere albă cenușie microcristalină. Structura se ordonează prin recoacere în azot la peste 1200°C. Are densitatea 3,120. Este un compus refractar.

Se topește la circa 2800°C și nu se disociază nici la 3130°C.

Structura acestei azoturi este hexagonală, izotipă cu cea a azoturii respective de germaniu Ge_3N_4. Există două forme notate cu α și β, forma α fiind probabil o suprastructură a formei β. Nu conduce curentul electric. În

ceramică se utilizează numai pentru temperaturi foarte înalte. Nu este atacată de apă sub 800°C, hidroxizi alcalini şi acizi diluaţi. Acidul fluorhidric o atacă lent (M. Billy — 1957—1959):

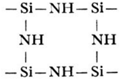
$$Si_3N_4 + 16HF = SiF_4 + 2(NH_4)_2SiF_6$$

Nu este atacată de oxigen, aer şi clor. Prin topire cu hidroxizi este atacată parţial şi degajă amoniac şi un silicat. Oxizii o atacă la temperaturi mai ridicate şi peroxizii la temperaturi mai joase.

Siliciudiimida $Si(NH)_2$. M. Billy (1957—1959) a demonstrat că prin acţiunea amoniacului asupra tetraclorurii de siliciu se formează o diimidă:

$$SiCl_4 + 18NH_3 = Si(NH)_2 + 4(NH_4Cl \cdot 3NH_3)$$

Din punct de vedere preparativ este preferabilă amonoliza tetrabromurii de siliciu. Este un compus macromolecular (I. Haiduc — 1960) cu structură probabilă:



Este o pudră fină, uşoară, de culoare albă care hidrolizează în contact cu urme de apă:

$$Si(NH)_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2NH_3$$

Prin piroliză se descompune la peste 1200°C cu formarea produsului final Si_3N_4:

$$3Si(NH)_2 = Si_3N_4 + 2NH_3$$

Adiţionează acidul clorhidric dînd $SiN_2H_2 \cdot 2HCl$. Reacţia finală de clorurare se poate scrie:

$$Si(NH)_2 + 6HCl = SiCl_4 + 2NH_4Cl$$

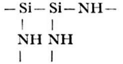
Halogenurile de amoniu catalizează reacţia de descompunere:

$$2Si(NH)_2 = Si_2N_3H + NH_3$$

Disiliciutriimida $Si_2(NH)_3$. Hexaclorura disilicică Si_2Cl_6 suferă o amonoliză analogă tetraclorurii de siliciu (R. Schwarz şi W. Sexauer — 1926) care se poate reprezenta prin reacţia:

$$Si_2Cl_6 + 9NH_3 = 6NH_4Cl + Si_2N_3H_3$$

Este o pudră albă sensibilă la urme de umiditate şi inflamabilă la aer. Motivul monomer al structurii sale ar fi:



Hidrolizează după o reacţie complexă. Suferă o piroliză care poate fi reprezentată prin reacţiile :

$$Si_2(NH)_3 = H_2 + Si_2N_3H$$

$$Si_2N_3H = \frac{1}{3} NH_3 + \frac{2}{3} Si_3N_4$$

Carbura de siliciu (carborund) SiC. A fost preparată de Depretz (1849) prin acţiunea curentului electric asupra unui cilindru de cărbune amestecat cu nisip.

J. Drowart, G. De Maria şi M. G. Inghram (1958) au descoperit în sistemul carborund-siliciu sau carborund-grafit şi alte carburi : SiC_2, Si_2C_3, Si_3C şi Si_2C. Ele nu prezintă importanţă.

Carbura de siliciu se poate prepara direct din elemente (H. Moissan — 1893—1897), prin reducerea dioxidului de siliciu cu carbon. În acest caz reacţiile care au loc ar fi :

$$SiO_2 + C \underset{}{\overset{t < 1875°C}{\rightleftarrows}} SiO + CO$$

$$SiO + C \overset{t > 1875°C}{\rightleftarrows} Si + CO$$

Abia la o temperatură superioară carbonul se combină cu siliciul. Curentul electric trece prin cilindrii de cocs legaţi printr-un fascicul de baghete din carbon al căror interval este umplut cu silice şi cocs fin pulverizat. La partea superioară se obţine carborund amorf şi la baza cuptorului carborund cristalizat.

Carbonul şi siliciul dizolvaţi în metale sau în derivaţi metalici topiţi reacţionează cu formare de carborund. Hidrurile de carbon sînt descompuse de siliciu sau halogenosilanii sînt descompuşi de carbon cu formare de carborund.

Carbura de siliciu pură este incoloră sau slab verde sau gălbuie. Se crede că tenta verde este dată de urme de azot sau fosfor pe cînd cea galbenă de aluminiu sau bor.

Carbura de siliciu conduce slab curentul electric, în schimb conduce căldura mult mai bine decît alte mase ceramice. Prin studiul cristalografic s-au pus în evidenţă şapte forme care corespund sistemelor : cubic, hexagonal şi romboedric (L. S. Ramsdel şi colab. — 1947 — 1953). Carbura de siliciu hexagonală şi romboedrică este de mai multe tipuri după numărul de straturi care se repetă în direcţia *c*.

Structura formei cubice derivă din cea a diamantului, în care jumătate din atomii de carbon sînt înlocuiţi cu atomi de siliciu. Această structură determină duritatea foarte mare a carborundului situată între cea a corindonului şi a diamantului în scara Mohs. Are proprietăţi abrazive şi refractare. Punctul de topire este 2717°C la 764 mm Hg. Conductibilitatea termică este $K = 9{,}3 \cdot 10^{-4}$ cal/cm.grd.s. Conductibilitatea carburii

de siliciu este parţial ionică, parţial metalică. Rezistivitatea unui cristal de carborund β este 10^{-3} Ω cm şi pentru cristalele impure albastre de „tip n" este de la 1—100 Ωcm. Absorbţia de la 4330 Å corespunde la excitarea electronilor din banda de valenţă în cea de conducţie (W. J. Choyke şi L. Patrick — 1957).

Carborundul este un compus foarte stabil. Entalpia de formare este —25 kcal/mol. Se descompune între 2000—2050°C cu eliberare de grafit. Hidrogenul şi azotul nu o atacă. Fluorul o atacă cu uşurinţă :

$$SiC + 4F_2 = CF_4 + SiF_4$$

Hidrogenul sulfurat, acizii (HCl, HNO_3), apa regală nu o atacă. Dioxidul de siliciu o descompune cu formare de SiO la temperatură mai joasă şi siliciu la temperatură mai ridicată. (O. Meyer — 1930) :

$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO$$

Cu oxidul de aluminiu, între 1000—1600°C, are loc reacţia :

$$Al_2O_3 + 3SiC \rightleftharpoons 2Al + 3Si + 3CO$$

Carbura de siliciu este atacată de peroxizii şi carbonaţii alcalini topiţi :

$$SiC + 4Na_2O_2 = Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 + 2Na_2O$$

$$SiC + 3Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + 2Na_2O + 4CO$$

Carbura de siliciu reacţionează cu boraxul topit, cu carbura de calciu în cuptor electric şi cu o serie de alţi oxizi. Reacţiile au loc la temperaturi înalte. Carbura de siliciu înlocuieşte diamantul ca abraziv. Avînd o rezistenţă electrică mare şi fiind infuzibilă se utilizează la fabricarea rezistenţelor de încălzire ale cuptoarelor electrice. Se mai foloseşte ca tranzistori la temperaturi ridicate, ca dezoxidant în metalurgie.

Borurile de siliciu. H. Moissan şi A. Stock (1900) au obţinut, într-un cuptor electric cu electrozi de grafit, dintr-un amestec de bor şi siliciu, după spălare cu hidroxid de potasiu, borurile : SiB_3 şi SiB_6. Ultima se dizolvă în acid azotic. La temperatură ridicată hidroxidul de potasiu atacă numai triborura de siliciu, ceea ce permite o separare a hexaborurii.

Triborura se mai prepară prin reducerea unui amestec de SiO_2 şi B_2O_3 cu magneziu (G. V. Samsonov şi V. P. Latysheva — 1955).

Borurile de siliciu sînt foarte dure. Triborura de siliciu cristalizează în sistemul patratic şi are densitatea $d = 2{,}41-2{,}49$. Cele două boruri conduc curentul electric.

COMBINAŢIILE ORGANICE ALE SILICIULUI

Există analogie între compuşii organici ai siliciului şi cei ai carbonului. Deşi energia legăturii Si—C este destul de mare, totuşi aceştia sînt mai reactivi decît ai carbonului. Aceasta este determinată de faptul că legă-

tura siliciu-carbon este polară Si^+C^-, ceea ce permite un atac nucleofil la siliciu sau electrofil la carbon, iar pe de altă parte, pentru faptul că siliciul are posibilitatea de a utiliza orbitali $3d$.

Formarea unei legături Si—C se poate realiza prin acţiunea compuşilor organomagnezieni asupra halogenurilor sau a alcoxisilanilor.

$$SiX_4 + nRMgX \longrightarrow R_nSiX_{4-n}$$

Prin reacţia C. A. Würtz — R. Fittig s-a preparat în 1885 tetrafenilsilanul :

$$SiCl_4 + 4PhCl + 8Na = Ph_4Si + 8NaCl$$

Metoda E. G. Rochow (1945) constă în trecerea halogenurilor de alchil sau aril peste siliciu încălzit care conţine metale. De exemplu, clorura de metil reacţionează la 300°C cu siliciul care conţine 10% cupru. Se formează $SiCl_4$ (9,4%), CH_3HSiCl_2 (11,8%), CH_3SiCl_3 (36,8%), $(CH_3)_2$ $SiCl_2$ (42,1%). Hidogenosilanii adiţionează hidruri de carbon nesaturate cu dublă sau simplă legătură, în prezenţa unor catalizatori (G. H. Wagner — 1953) :

$$R_3SiH + H_2C = CH_2 = R_3SiCH_2-CH_3$$

În compuşii organosilicici siliciul are valenţa 4 şi o structură tetraedrică. Volumul siliciului este mai mare decît al carbonului. În consecinţă, el poate avea un număr de coordinaţie mai mare decît 4. Siliciul nu formează duble legături între atomii săi sau cu alţi atomi. În compuşii carbonului legătura π este asigurată prin suprapunerea orbitalilor $2p$. În cazul unei legături Si—C orbitalii $3p$ ai siliciului nu se pot suprapune peste orbitalii $2p$ ai carbonului din cauza distanţei interatomice mari. În acest caz, nu există ionii şi radicalii liberi din chimia organică, care se stabilizează prin rezonanţă cu formarea unei duble legături C = C.

Aciditatea mai mare a silanolilor, în raport cu cea a alcoolilor, ca şi alte argumente, pledează pentru un caracter de dublă legătură între siliciu şi alţi atomi. Dacă dubletul oxigenului este implicat într-o legătură dublă cu siliciul, atunci atomul de oxigen este pozitiv şi reţine mai puţin protonul :

$$R_3Si-\ddot{\underset{..}{O}}-H \longleftrightarrow R_3\overset{-}{Si} = \overset{+}{\underset{..}{O}}-H$$

Urmează că o scindare heterolitică în cazul compuşilor siliciului este mult mai posibilă decît una homolitică. Energia legăturilor siliciului şi reactivitatea faţă de agenţii nucleofili scade în ordinea

$$Si-I > Si-Br > Si-Cl > Si-F > Si-H < Si-O > Si-C$$

Se poate nota stabilitatea mare a legăturilor Si—O, ceea ce face ca prin hidroliză să apară aceşti compuşi.

Scindarea heterolitică este favorizată de polaritatea legăturii $\overset{+}{Si}-\overset{-}{C}$. Aceasta are loc printr-un atac nucleofil asupra siliciului şi electrofil asupra carbonului.

În prezenţa triiodurii de aluminiu drept catalizator, iodul provoacă o scindare în care atacul electrofil este realizat de ionul I^+ :

$$(C_2H_4)_4Si + I_2 \overset{AlI_3}{=} (C_2H_5)_3SiI + C_2H_5I$$

Acizii puternici în prezenţa apei sînt agenţi electrofili :

$$(C_6H_5)_4Si + H_2O \overset{H^+}{=} (C_6H_5)_3SiOH + C_6H_6$$

Scindarea hexametildisiloxanului în prezenţa hidroxizilor alcalini, la temperatură înaltă, este un exemplu de atac nucleofil :

$$(H_3C)_3Si-O-Si(CH_3)_3 + H_2O \overset{HO^-}{=} (H_3C)_3Si-O-Si(CH_3)_2OH + CH_4$$

În compuşii organosilicici siliciul poate fi legat cu el însuşi în polisilani, de metale, hidrogen, halogeni, oxigen, azot şi sulf.

Polisilani. Disilani. Se obţin prin acţiunea sodiului asupra monohalogenosilanilor :

$$2R_3SiI + 2Na = R_3Si-SiR_3 + 2NaI$$

Dihalogenosilanii formează cu sodiul compuşi ciclici (F. S. Kipping — 1921—1929) :

$$4(C_6H_5)_2SiCl_2 + 8Na = [(C_6H_5)_2Si]_4 + 8NaCl$$

Compuşi disilicici disimetrici se obţin prin reacţia :

$$(C_6H_5)_3SiK + (C_2H_5)_3SiCl = (C_6H_5)_3Si-Si(C_2H_5)_3 + KCl$$

Radicalii organici pot fi substituiţi sau cloruraţi :

$$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3 \xrightarrow[U.V]{Cl_2} (CH_3)_3Si-Si(CH_3)_2CH_2\ Cl$$

Legătura Si—Si poate fi ruptă în unele cazuri :

$$(C_2H_5)_3Si-Si(C_2H_5)_3 + I_2 = 2(C_2H_5)_3SiI$$

Compuşii organodisilicici reduc o serie de săruri şi oxizi metalici ($CuCl_2$, $NiCl_2$, $AgNO_3$, V_2O_5 etc.) :

$$(CH_3)_2Si_2(OCH_3)_4 + CuCl_2 = 2CH_3(OCH_3)_2SiCl + Cu$$

Compuşi cu metale alcaline. Aceşti derivaţi se obţin prin acţiunea metalelor alcaline asupra unor combinaţii organometalice care conţin legături Ge—Si, C—Si, Si—Si şi Si—Cl :

$$(C_6H_5)_3Si_2(C_6H_5)_3 + 2(Na,K) \overset{(C_2H_5)_2O}{=} 2(C_6H_5)_3SiK$$

Reacţionează cu dioxidul de carbon, pot fi condensaţi şi transformaţi prin înlocuirea metalului cu un radical organic sau hidrogen :

$$(C_6H_5)_3SiK + CO_2 \xrightarrow{(H_2O)} (C_6H_5)_3SiCOOH$$

$$(C_6H_5)_3SiK + (C_6H_5)_3GeCl = (C_6H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3 + KCl$$

$$(C_6H_5)_3SiK + C_6H_5Br = (C_6H_5)_4Si + KBr$$

Organohidrogenosilani. Considerînd în legătura Si—H deplasarea electronică în sensul Si→H, este de aşteptat că pentru a obţine această legătură este necesar să se folosească un derivat hidrogenat în care hidrogenul să aibă un caracter negativ, ceea ce limitează reactivii la cîteva hidruri metalice ca cea de litiu şi cea de litiu şi aluminiu (A. E. Finholt — 1947) :

$$4R_3SiX + LiAlH_4 = 4R_3SiH + LiX + AlX_3$$

Legătura $Si^+—H^-$ este mai slabă decît legătura C—H şi posedă o polaritate inversă $Si^+—H^-$. Compuşii respectivi dau reacţii radicalice sau ionice cu atac nucleofil la siliciu şi electrofil la hidrogen.

Prin tratare cu apă, alcooli, acizi carboxilici, amoniac, perclorat de argint se degajă hidrogen :

$$(C_2H_5)_3SiH + NH_3 \xrightarrow[\text{autoclavă}]{\text{Na } 70°C} (C_2H_5)_3SiNH_2 + H_2$$

Prin acţiunea halogenilor sau a derivaţilor halogenaţi, hidrogenul se substituie cu halogenii :

$$R_3SiH + X_2 = R_3SiX + HX$$

Combinaţiile organohidrogenosilanice se adiţionează la dubla sau tripla legătură a unor substanţe organice şi se oxidează la silanoli :

$$2R_3SiH + AgNO_3 = 2R_3SiOH + NO + Ag$$

Organohalogenosilani. Această clasă de compuşi se poate obţine tratînd organosiloxanii cu agenţi halogenaţi ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3, PCl_3, PBr_3, BCl_3, BBr_3, SbF_3, $SbCl_5$ etc.) :

$$(R_3Si)_2O + AlX_3 = 2R_3SiX + AlOX$$

Halogenurile organosilicice sînt lichide sau solide la temperatura obişnuită (tabelul 131). Reactivitatea compuşilor R_3SiX creşte de la X = F la X = I. Hidroliza scade cu numărul halogenilor din moleculă.

Tabelul 131. **Constantele fizice ale unor organohalogenosilani**

Compusul	Punctul de topire °C	Punctul de fierbere °C
CH_3SiF_3	− 72,8	− 30,2
$(CH_3)_2SiF_2$	− 87,5	2,7
$(CH_3)_3SiF$	− 74,3	16,4
$C_2H_5SiF_3$	−113,3	− 4,2
$(C_2H_5)_2SiF_2$	− 78,7	60,9
$(C_2H_5)_3SiF$	—	109
CH_3SiCl_3	− 77,8	65,7
$(CH_3)_2SiCl_2$	− 76,1	70,0
$(CH_3)_3SiCl$	− 57,7	57,3

Combinații cu legături Si—O. În cazul în care oxigenul acestei legături este legat de hidrogen rezultă silanoli R_3Si-OH; dacă este legat de alt siliciu rezultă xiloxani $R_3Si-O-SiR_3$. Se cunosc alcoxisilani R_3SiOR și ariloxisilani R_3SiOAr, hidroperoxizi $R_3Si-O-OH$ și peroxizi $R_3Si-O-O-SiR_3$. Oxigenul legăturii Si—O poate fi legat de radicalul unui acid organic sau mineral rezultînd esteri R_3Si-OR și poate fi legat de elemente diferite ca aluminiu, titan, zirconiu.

Silanolii se obțin prin hidroliza majorității compușilor care conțin un heteroatom legat de siliciu:

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + H_2O = (C_2H_5)_3SiOH + NH_3$$

În cazul în care sînt legați de siliciu doi sau trei heteroatomi, de exemplu dicloro- sau triclorosilani, se obțin prin hidroliză silani-dioli și silani-trioli. Prin deshidratarea intermoleculară a silandiolilor sau prin alte metode se obțin siloxanii:

$$2R_3SiOH = R_3SiOSiR_3 + H_2O$$

$$4(CH_3)_3SiONa + SiCl_4 = [(CH_3)_3SiO]_4Si + 4NaCl$$

$$2(C_2H_5)_3SiI + HgO = [(C_2H_5)_3Si]_2O + HgI_2$$

Prin acțiunea alcoolilor sau fenolilor asupra halogenosilanilor se obțin ariloxisilani sau alchiloxisilani:

$$R_3SiX + ROH = R_3SiOR + HX$$

Hidroperoxizii și peroxizii se obțin prin acțiunea apei oxigenate asupra derivaților halogenați:

$$2(CH_3)_3SiCl + H_2O_2 + 2C_6H_5N = (CH_3)_3Si-O-O-Si(CH_3)_3 + 2C_6H_5N \cdot HCl$$

Printre reacțiile de obținere a esterilor se indică cele ce folosesc anhidridele sau halogenurile elementelor respective:

$$3(R_3Si)_2O + P_2O_5 = 2(R_3SiO)_3PO$$

$$3[(CH_3)_3Si]_2O + B_2O_3 = 2[(CH_3)_3SiO]_3B$$

Tabelul 132. **Constantele fizice ale unor esteri**

Compusul	Punctul de topire, °C	Punctul de fierbere, °C
$Si(OCH_3)_4$	—	121—122
$Si(OC_2H_5)_4$	—82,5	165,5
$Si(OC_4H_9)_4$	—	273—277
$Si(OC_6H_5)_4$	47—48	—

Esteri. Se cunosc esteri sau eteri ai acidului silicic și esteri organosilicici (tabelul 132).

Silicatul de etil a fost preparat de J. J. Ebelmen (1844) prin reacția:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH = Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

Esterii reacționează cu compușii organomagnezieni și organozincici:

$$Zn(C_2H_5)_2 + Si(OCH_3)_4 = C_2H_5ZnOCH_3 + C_2H_5Si(OCH_3)_3$$

Se cunosc esteri în care un radical organosilicic se leagă de un radical acid organic sau anorganic ca de exemplu fosfat, sulfat, acetat etc.

Clorura de trialchilsiliciu reacţionează cu acidul sulfuric spre a forma sulfatul de trialchilsiliciu (L. H. S o m m e r — 1948):

$$2R_3SiCl + H_2SO_4 = (R_3Si)_2SO_4 + 2HCl$$

Combinaţii organosilicice cu legături Si—N. Dintre metodele utilizate cea mai indicată se referă la acţiunea amoniacului asupra mono-, di- sau trihalogenosilanilor. Se obţin mono-, di- şi triaminele respective sau silazani:

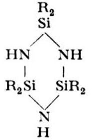
$$(C_2H_5)_3SiCl + 2NH_3 = (C_2H_5)_3SiNH_2 + NH_4Cl$$

Diferiţii reactivi (H_2O, H_2S, HX) rup uşor legătura Si—N:

$$(C_2H_5)_3SiNH_2 + H_2S = (C_2H_5)_3SiSH + NH_3$$

Aminele se condensează uşor şi trec în imine şi diaminele în ciclosilazani:

$$2R_3SiNH_2 = (R_3Si)_2NH + NH_3$$

$3R_2Si(NH_2)_2 =$  $+ 3NH_3$

Combinaţii organosilicice cu legătură Si—S. Se cunosc silantioli $R_3Si—SH$, aril sau alchiltiosilani RSiSR′ şi sulfuri organosilicice $R_3Si—S—SiR_3$. Aceste combinaţii se obţin prin reacţii de tipul:

$$(C_6H_5)_3SiCl + H_2S + (C_2H_5)_3N = (C_6H_5)_3\ SiSH + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

$$2(C_2H_5)_3SiCl + H_2S + 2C_5H_5N = [(C_2H_5)_3Si]_2S + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

Cu sărurile de argint sulfurile organosilicice pot fi transformate în bromuri, cloruri, pseudohalogenuri şi siloxani:

$$[(CH_3)_3Si]_2S + 2AgCl = 2(CH_3)_3SiCl + Ag_2S$$

GERMANIUL

Simbol: Ge; $Z = 32$; Masa atomică: 72,60

Germaniul a fost prevăzut de D. J. M e n d e l e e v în anul 1871. C. W i n k l e r în 1886 analizînd argiroditul a observat că acesta conţine circa 7% dintr-un element necunoscut pe care l-a numit germaniu.

Stare naturală. Germaniul nu se găsește liber în natură. Deși există puține minerale în care germaniul intră în cantitate apreciabilă, totuși nu este un metal rar. Scoarța pămîntului conține circa 10^{-6} germaniu. C. Winkler l-a determinat în argirodit $4Ag_2S \cdot GeS_2$ (Saxonia). O varietate a argiroditului este pyrargyritul (Bolivia). O altă varietate de argirodit se numește canfieldit : $Ag_2(Ge, Sn)_6$. Cantități mari de germaniu se găsesc în germanit $Cu_3(Fe, Ge)S_4$ (Africa de Sud-Est) și în renierit (Cu, Fe) (Fe, Ge, Zn, As) $(S, As)_4$ (Congo), ambele cu formule nesigure. S-a arătat că un număr foarte mare de substanțe conțin cantități mici de germaniu : carbonați, fosfați, silicați, roci magmatice, sedimentare și meteoritice, cenușa cărbunilor, ape minerale etc.

Obținerea germaniului metalic. Germaniul se obține în industrie din germanit, din subprodusele de la rafinarea zincului și cuprului, din cenușile unor cărbuni și din apele amoniacale de la uzinele de gaz.

Pe cale uscată, germaniul metalic se obține prin topirea unui amestec de argyrodit, fin pulverizat, cu K_2CO_3 și KNO_3.

$$Ag_8[GeS_6] + 7K_2CO_3 + 10O_2 = K_2GeO_3 + 8Ag + 6K_2SO_4 + 7CO_2$$

Topitura se dizolvă în apă fierbinte cînd metagermaniatul de potasiu se dizolvă. Soluția se tratează cu acizi cînd se formează dioxid de germaniu hidratat $GeO_2 \cdot xH_2O$. Gelul se deshidratează și se obține GeO_2. Dioxidul de germaniu este redus cu cărbune sau în curent de hidrogen, la cald :

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

Pe cale umedă se obține prin tratarea germanitului cu un amestec de HNO_3 și H_2SO_4 cînd rezultă $GeO_2 \cdot xH_2O$. Produsul impur se tratează cu acid clorhidric 20% și se distilă $GeCl_4$ formată. Trecînd tetraclorura de germaniu prin apă, are loc o hidroliză cu formare de $GeO_2 \cdot xH_2O$. După deshidratare dioxidul de germaniu este redus prin încălzire în curent de hidrogen sau topire cu KCN sau cărbune, la germaniu metalic :

$$GeO_2 + 2KCN = Ge + 2KCNO$$

$$GeO_2 + 2C = Ge + 2CO$$

Minereurile plumbo-cuprice de la Tsumeb (Africa de Sud-Est) se pulverizează și se supun unei flotații selective. Concentratele se pastilează. Pastilele se tratează termic la 980°C cu oxid de carbon într-o retortă. Din retortă se volatilizează GeS, As, PbS, Zn, CO, COS care se condensează. Condensatele se oxidează într-un cuptor cu mufă la 500—550°C. Rămîne un oxid brut ce conține GeO_2 (20—30%), Pb (30—50%), As (4%) și S(6%).

Germaniul de puritate 98,7—99,7% se poate obține prin electroliza unei topituri de compoziție $GeO_2 + Na_2B_4O_7$, Li_2O sau SiO_2, $Na_4P_2O_7$, Na_2O și NaF. Temperatura topiturii este aproape de cea de topire a germaniului (J. L. Andrieux și M. J. Barbier — I. L. Andrieux — 1955).

Pentru construcţia tranzistorilor deranjează un atom străin la 10^{12} atomi de germaniu. În primul rînd se prepară un metal pur prin hidroliza tetraclorurii şi reducerea dioxidului format cu hidrogen. Metalul se purifică în continuare prin metoda cristalizării progresive şi a topirii zonare. În primul caz germaniul topit, conţinut într-o nacelă lungă se răceşte lent şi progresiv de la un capăt spre celălalt pînă la solidificare.

Metoda topirii zonare (E. E. Schumacher — 1953) constă în introducerea unui lingou de germaniu pur într-o nacelă conţinută într-un tub prin care trece un gaz inert, şi trecerea nacelei printr-un cuptor cu înaltă frecvenţă sau cu rezistenţe, care topeşte o zonă îngustă din lingou. Zona topită se deplasează încet de la un capăt la altul al lingoului. Unele impurităţi se concentrează în zona topită. Cantităţi infime de impurităţi se controlează spectroscopic sau prin măsurarea conductibilităţii.

Pentru tranzistori şi diode este necesar să se obţină germaniu sub formă de monocristale. Acestea se obţin topind germaniul şi însămînţîndu-l cu un monocristal legat de o tijă la suprafaţă, în atmosferă inertă (J. Czochralski — 1918). Tija se ridică cu o viteză mică şi germaniul se solidifică pe germene, formînd un monocristal. Tija se roteşte pentru a favoriza distribuţia corectă a impurităţilor care au rămas.

Proprietăţi fizice. Germaniul este un metal alb-argintiu prin reflexie. Este extrem de dur şi de casant. Punctul de topire este circa 937,2°C. Densitatea germaniului este 5,325, iar duritatea 6,0—6,5 în scara Mohs.

Germaniul cristalizează într-o reţea de tip diamant cu distanţa $d = 5{,}657$ Å. Fiecare atom de germaniu ocupă centrul unui tetraedru.

Condensînd vaporii de germaniu obţinuţi în vid înalt, pe un perete rece, se obţine un film de germaniu care examinat la microscopul electronic posedă o structură amorfă (H. Krebs — 1951).

Spectrul de arc al germaniului se observă între 1800 şi 11145 Å şi cel de scînteie între 294 şi 9000 Å. Indicele de refracţie pentru $\lambda = 2500$ Å este 4,072.

Germaniul este un metal diamagnetic $\chi_a = -8{,}1 \cdot 10^{-6}$. Rezistivitatea germaniului ($0{,}5-40\ \Omega \cdot cm/cm^2$) depinde de metodele de preparare, de prezenţa vaporilor de apă, de impurităţi, temperatură, starea fizică a metalului.

Conductibilitatea intrinsecă (fig. 285) a germaniului absolut pur se explică prin ruperea unei legături Ge—Ge. Se eliberează un electron în locul căruia apare un gol de sarcină pozitivă. Legătura instabilă se poate stabiliza prin captura unui electron liber care provine din ruperea altei legături, sau prin captura unui electron al unei legături vecine. Un cîmp electric aplicat la extremităţile metalului antrenează electronii liberi creînd un curent. Conductibilitatea extrinsecă (fig. 286) a germaniului impur este de tip n şi de tip p. Pentru obţinerea semiconductorilor de tip n se adaugă germaniului fosfor, arsen sau antimoniu şi pentru semiconductori de tip p se adaugă galiu, indiu, aluminiu sau bor în cantităţi calculate. Este

vorba de germaniu dopat (E. H. B o r n e m a n — 1955). De exemplu, un atom de fosfor în rețeaua germaniului este echivalent cu un electron liber în rețea și un fosfor ionizat. Purtătorii de curent sînt electronii (particule negative) de unde numele de germaniu *n*. Înlocuind un atom de germaniu din rețea cu un atom de bor, care posedă numai trei electroni, nu se va putea asigura a patra legătură covalentă, borul va crea un gol care va accepta un electron de la o legătură vecină. Purtătorii de curent sînt particulele fictive, pozitive, de unde numele de germaniu *p*.

Joncțiunile *np* de germaniu nu pot fi trecute nici de electronii liberi nici de goluri. Electronii sînt respinși de atomii de germaniu *p* încărcați negativ și golurile de germaniu *p* sînt respinse de sarcina pozitivă a atomilor de germaniu *n*. Legînd polul pozitiv al unei baterii la germaniul *p* al joncțiunii și polul negativ la germaniul *n*, electronii negativi ai regiunii *n* vor fi atrași de germaniul *p*, iar golurile pozitive ale regiunii *p* se vor dirija către germaniul *n*. Va rezulta un curent. Dacă se schimbă polaritatea, joncțiunea se va comporta ca o puternică rezistență. Joncțiunile *pn* se utilizează la redresarea curenților alternativi.

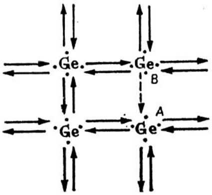


Fig. 285

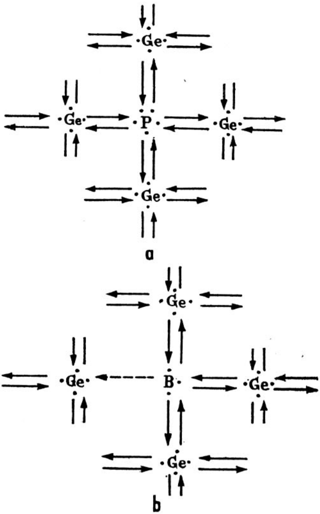


Fig. 286

Proprietăți chimice. Germaniul compact este stabil în aer. Germaniul pulbere arde în curent de oxigen transformîndu-se în dioxid de germaniu. Clorul și bromul reacționează cu germaniul pulverizat pe măsura ridicării temperaturii, cu aprindere și formare de tetrahalogenuri :

$$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$$

Tetraiodura de germaniu se obţine la roşu din metalul pulverizat în curent de dioxid de carbon.

Clorura şi bromura de iod atacă violent germaniul cu formare probabilă de tetrahalogenuri.

Diclorura de mercur atacă de asemenea germaniul :

$$Ge + 2HgCl_2 = GeCl_4 + 2Hg$$

Germaniul metalic pulverizat este atacat de apa oxigenată 3% cu formare de dioxid de germaniu :

$$Ge + 2H_2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$$

Acidul clorhidric şi sulfuric nu atacă germaniul. Acidul sulfuric concentrat la cald îl dizolvă cu degajare de dioxid de sulf :

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Acidul azotic concentrat nu atacă germaniul compact, pe cînd cel diluat îl acoperă cu un strat de dioxid de germaniu.

Germaniul nu este atacat de soluţiile hidroxizilor alcalini. Topiturile acestora îl dizolvă imediat spre deosebire de cianura de potasiu topită. Germaniul este dizolvat de dioxidul de sodiu şi de amidura de potasiu (R. Levine şi W. C. Fernelius—1954).

Germaniul formează un mare număr de aliaje cu diferite metale şi nemetale (Na, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Zn, Hg, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Th, P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Te, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt etc.).

Aliajele germaniului cu aurul sînt indicate la aurire sau ca plombe dentare. Un aliaj care conţine Al (74%), Ge (21%) Fe (2%) şi Si (3%) se utilizează ca material catodic în tuburile electronice. Unele faze intermetalice devin supraconductori la temperaturi joase : V_3Ge(6,01°K), Ta_2Ge(1,6°K), Nb_2Ge(1,9°K), Rh_2Ge_5(2,12°K) şi IrGe(4,7°K).

Proprietăţi fiziologice. Toxicitatea dioxidului de germaniu este de 20 de ori mai slabă decît a trioxidului de diarsen. Sărurile de germaniu sînt mai toxice. Tetrahidrura de germaniu GeH_4 provoacă moartea prin hemoglobinurie.

Recunoaştere şi determinare. Germaniul poate fi separat prin extracţie în tetraclorură de carbon din soluţii clorhidrice 8 N de aproape toţi ionii. După H. J. Cluley (1951) germaniul poate fi separat de aproape toate elementele prin precipitare cu tanin (excepţie fac Nb, Ta, Ti, V). O răşină schimbătoare de ioni impregnată cu o soluţie de hematoxilină se colorează în galben. Limita de identificare este 0,005 γ (H. Kakihana şi K. Ogata—1957). Ionii germano-molibdenici pot fi precipitaţi cu oxichinolină (C. Duval—1957).

Întrebuinţări. Datorită proprietăţilor sale semiconductoare, germaniul este utilizat la construcţia tranzistorilor şi a redresorilor de putere.

Se poate depune un film de germaniu prin descompunerea tetrahidrurii de germaniu pe sticlă, cuarţ, sau ceramică, pentru a construi rezistenţe. Germaniul aliat cu arsenul poate fi utilizat la construcţia termometrelor cu rezistenţă sensibilă în jurul lui zero absolut. Germaniul se răceşte cînd este parcurs de un curent electric slab. Pentru acest motiv poate fi folosit în tehnica producerii frigului.

COMBINAŢIILE GERMANIULUI CU HIDROGENUL

Legătura Ge—H este mai puţin stabilă decît legătura C—H. Hidrurile de germaniu se transformă uşor în hidrohalogenuri şi în halogenuri de germaniu prin acţiunea directă a halogenilor. Legăturile Ge—H sînt uşor hidrolizabile, spre deosebire de legăturile C—H mai stabile. Se cunosc următoarele hidruri de germaniu : $(GeH)_x$, $(GeH_2)_x$, $(GeH_2)_2$, GeH_4, Ge_2H_6, Ge_3H_8, Ge_4H_{10},... Ge_9H_{20}. Acestea corespund formulei Ge_nH_{2n+2}.

Hidrurile germaniului sînt mai puţin inflamabile decît ale siliciului, însă ele se oxidează cu atît mai uşor la dioxid de germaniu şi apă cu cît sînt mai grele. Sînt mai stabile la hidroliză decît silanii.

Monogermanul GeH_4. Prin reducerea unei soluţii de tetraclorură de germaniu cu zinc şi acid sulfuric se obţine un amestec gazos care alături de hidrogen conţine şi o hidrură de germaniu (E. Voegeln—1902). Introducînd amestecul gazos într-o soluţie de azotat de argint se formează o combinaţie de culoare neagră a cărei analiză corespunde formulei $GeAg_4$ (F. Paneth—1922) :

$$GeH_4 + 4AgNO_3 = GeAg_4 + 4HNO_3$$

Prin răcirea amestecului gazos cu aer lichid s-a putut separa tetrahidrura de germaniu. Prin disocierea termică a acesteia se depune o oglindă de germaniu :

$$GeH_4 = Ge + 2H_2$$

Prin măsurarea volumului de gaz dezvoltat şi prin cîntărirea germaniului, se trage concluzia că hidrura are compoziţia GeH_4.

Se obţine tetrahidrura de germaniu, cu un randament mai bun, prin acţiunea acidului sulfuric diluat asupra unui aliaj de germaniu şi magneziu, preparat prin topirea celor două metale în cantităţi corespunzătoare formulei $GeMg_2$, în atmosferă de hidrogen (L. M. Dennis—1924) :

$$GeMg_2 + 2H_2SO_4 = GeH_4 + 2MgSO_4$$

Se obţine un amestec de GeH_4, Ge_2H_6 şi Ge_3H_8. Prin distilare fracţionată se obţine GeH_4 la —130°C, Ge_2H_6 la —60°C şi Ge_3H_8 la —20°C. (A. W. Laubengeyer şi A. B. Corey—1926).

Tetraclorura de germaniu reacţionează cu hidrura de aluminiu şi litiu cu formare de tetrahidrură de germaniu :

$$GeCl_4 + 4Li[AlH_4] = GeH_4 + 4LiCl + 4AlH_3$$

Monogermanul se obține aproape cantitativ prin acțiunea borohidrurii de sodiu asupra dioxidului de germaniu în soluție acidă (J. E. Griffiths —1963).

Proprietăți. La temperatura obișnuită este un gaz incolor care arde în aer cu o flacără albastră. Poate fi lichefiat la —90°C și solidificat la —164,8°C. În stare gazoasă are densitatea 3,420 g/l.

Tetrahidrura de germaniu are o structură tetraedrică. Introducînd un curent de GeH_4 într-o soluție de sodiu în amoniac lichid se obține trihidrogermaniura de sodiu, o pulbere albă, stabilă la temperaturi joase :

$$2GeH_4 + 2Na = 2NaGeH_3 + H_2$$

Măsurători de conductibilitate ale unei soluții de tetrahidrură de germaniu în amoniac lichid pledează pentru existența compusului $(NH_4)^+ [GeH_3]^-$.

Digermanul Ge_2H_6. S-a separat din produsul gazos obținut la tratarea Mg_2Ge cu acid sulfuric sau acid clorhidric (L. M. Dennis, A. B. Corey, R. W. Moore —1924). La temperatură obișnuită, digermanul este un lichid cu punctul de fierbere 28,5°C ; temperatura lui de topire este —109°C.

Prin descompunerea termică a digermanului se formează monogerman, germaniu, hidrogen și polimerul $(GeH_2)_n$.

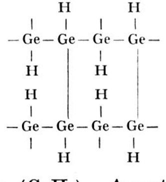
Trigermanul Ge_3H_6. Se separă din amestecul gazos obținut prin acțiunea acidului sulfuric asupra Mg_2Ge. Trigermanul este un lichid incolor și mobil cu punctul de fierbere 110,5°C și cel de topire —105,6°C.

Tetragermanul și pentagermanul se obțin prin fracționarea reziduului obținut după separarea omologilor inferiori (E. Amberger—1959).

Monohidrura de germaniu $(GeH)_x$. Se obține prin tratarea aliajului GeNa cu apă (L. M. Dennis și N. A. Skow—1930) :

$$xGeNa + xH_2O = (GeH)_x + xNaOH$$

Se prezintă ca o pulbere brun închisă care deflagrează cînd este uscată. Monohidrura de germaniu are probabil structura :



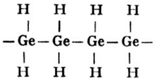
Dihidrura de germaniu $(GeH_2)_2$. Această hidrură a fost obținută de Glarum și Kraus (1950—1952), prin acțiunea trihidrogermaniurei de sodiu asupra bromurii de fenil :

$$NaGeH_3 + C_6H_5Br = GeH_2 + C_6H_6 + NaBr$$

Prin acţiunea acidului clorhidric asupra germaniurii de calciu se obţine o dihidrură de germaniu polimeră :

$$x\mathrm{GeCa} + 2x\mathrm{HCl} = (\mathrm{GeH_2})_x + x\mathrm{CaCl_2}$$

Este o pulbere galbenă, amorfă, stabilă în afara contactului cu aerul. Stabilitatea mare şi insolubilitatea în dizolvanţii organici se explică probabil prin structura sa în lanţ :



Adiţionează bromul conform reacţiei :

$$\mathrm{GeH_2} + 3\mathrm{Br_2} = \mathrm{GeBr_4} + 2\mathrm{HBr}$$

Reacţionează cu hidroxizii alcalini :

$$(\mathrm{GeH_2})_x \xrightarrow[80°\mathrm{C}]{\mathrm{KOH}\ 50\%} \mathrm{K_2GeO_2} + \mathrm{H_2} + \mathrm{GeH_4}$$

Dihidrura polimeră se descompune termic între 120 şi 220°C dînd un amestec de GeH_4, Ge_2H_6 şi Ge_3H_8.

D e r i v a ţ i h a l o g e n a ţ i a i h i d r u r i l o r g e r m a n i u l u i. Monoclorgermanul GeH_3Cl. Monoclorgermanul şi diclorgermanul au fost obţinuţi de L. M. D e n n i s şi P. R. J u d y (1929) prin acţiunea acidului clorhidric asupra tetrahidrurii de germaniu în prezenţă de triclorură de aluminiu. Cei doi compuşi se separă prin distilare fracţionată.

Este un lichid care fumegă în aer şi fierbe la —25°C. Punctul de topire este —52°C. Are o structură tetraedrică şi un moment de dipol de 2,12 D.

Monoclorgermanul se descompune termic :

$$2\mathrm{GeH_3Cl} = \mathrm{GeH_4} + 2\mathrm{HCl} + \mathrm{Ge}$$

Diclorgermanul GeH_2Cl_2. Se obţine prin metoda indicată la monoclorgerman. Este un lichid fumegător în aer umed. Are un moment de dipol de 2,21 D.

Diclorgermanul se descompune termic şi hidrolizează în prezenţa hidroxizilor alcalini. Cu amoniacul are loc reacţia :

$$\mathrm{GeH_2Cl_2} + 2\mathrm{NH_3} = \mathrm{Ge} + 2\mathrm{NH_4Cl}$$

Triclorgermanul $GeHCl_3$. Pentru prepararea germaniucloroformului s-a propus reacţia :

$$\mathrm{GeCl_2} + \mathrm{HCl} = \mathrm{GeHCl_3}$$

Cea mai indicată metodă pare a fi acţiunea acidului clorhidric asupra monosulfurii de germaniu :

$$\mathrm{GeS} + 3\mathrm{HCl} = \mathrm{GeHCl_3} + \mathrm{H_2S}$$

Este un lichid incolor care fierbe la 71°C și se solidifică la —75°C. Germaniucloroformul are o structură tetraedrică demonstrată și de spectrul Raman.

Reacționează cu clorul, cu iodul și se descompune în alcooli :

$$GeHCl_3 + Cl_2 = GeCl_4 + HCl$$

$$GeHCl_3 + I_2 = GeICl_3 + HI$$

Monobromgermanul GeH_3Br *și dibromgermanul* GeH_2Br_2. Se prepară prin acțiunea acidului bromhidric asupra germaniului în prezența bromurii de aluminiu. Se separă greu. Sînt lichide incolore cu miros neplăcut.

Tribromgermanul $GeHBr_3$. Germaniubromoformul se prepară prin metode asemănătoare cu cele utilizate la prepararea geramaniucloroformului.

Gmaniuiodoformul $GeHI_3$. A fost obținut prin acțiunea acidului iodhidric asupra unui amestec de oxid și dioxid de germaniu sub forma unor cristale galbene.

COMBINAȚIILE GERMANIULUI CU HALOGENII

Există dihalogenuri GeX_2 (X = F, Cl, Br, I), tetrahalogenuri GeX_4 (X = F, Cl, Br, I), oxihalogenuri, halogenuri complexe și halogenuri mixte.

Combinațiile germaniului cu fluorul. Difluorura de germaniu GeF_2. Această combinație s-ar forma la trecerea tetrafluorurii de germaniu peste germaniu la 350°C sub forma unui produs alb. Peste 350°C se descompune în tetrafluorură și germaniu. Se mai obține în reacția dintre acidul fluorhidric și germaniu. (E. L. Muetterties—1962). Formează ioni complecși $[GeF_3]^-$.

Tetrafluorura de germaniu GeF_4. L. M. Dennis și A. W. Laubengayer (1927) au preparat-o prin încălzirea hexafluorogermanatului de bariu la 700°C :

$$Ba[GeF_6] = BaF_2 + GeF_4$$

Se obține și prin reacția :

$$2H_2SO_4 + GeO_2 + 2CaF_2 = GeF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

H. J. Emeléus și A. A. Woolf (1950) au preparat-o prin acțiunea trifluorurii de brom asupra dioxidului de germaniu :

$$4F_3Br + 3GeO_2 = 3GeF_4 + 2Br_2 + 3O_2$$

Este un gaz incolor care fumegă în aer. Prin răcire se solidifică direct. Are o structură tetraedrică. Atacă sticla în prezența umidității. Reacționează exoterm au apa conform reacției :

$$3GeF_4 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2[GeF_6]$$

Este un gaz iritant pentru căile respiratorii. Se cunoaşte un trihidrat al tetrafluorurii de germaniu $GeF_4 . 3H_2O$.

Acidul hexafluorogermanic $H_2[GeF_6]$. O soluţie apoasă a acestui acid se obţine prin acţiunea acidului fluorhidric asupra dioxidului de germaniu :

$$GeO_2 + 6HF = H_2[GeF_6] + 2H_2O$$

Acidul hexafluorogermanic formează săruri de tipul $M_2[GeF_6]$ (M = = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Ba). Aceste săruri se obţin prin acţiunea unei fluoruri (uneori cloruri sau carbonat) a metalului respectiv asupra unei soluţii de acid fluorhidric şi dioxid de germaniu. Toate sărurile sînt solide la temperatura obişnuită.

Structura hexafluorogermanaţilor alcalini (M = K, Rb, Cs, NH_4) este puternic influenţată de volumul ionilor. În cazul hexafluorogermanaţilor ionul potasiu este prea mic pentru a se adopta structura cristalină a $K_2[PtCl_6]$. Abia $Rb_2[GeF_6]$ prezintă această structură. În jurul unui ion Rb^+ există 12 atomi de fluor. Hexafluorogermanatul de rubidiu formează o reţea hexagonală compactă în care în jurul unui ion de cesiu se găsesc 12 atomi de fluor (fig. 287).

Combinaţiile germaniului cu clorul. Diclorura de germaniu $GeCl_2$. Trecînd vaporii de tetraclorură de germaniu peste germaniu metalic la 350°C, sublimă diclorură de germaniu. (L. M. Dennis şi L. H. Hunter—1929) :

$$GeCl_4 + Ge = 2GeCl_2$$

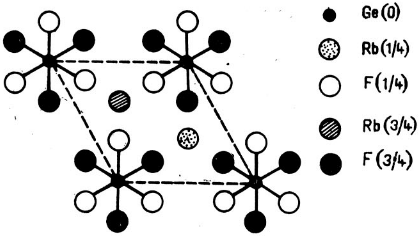


Fig. 287

Distilînd germaniucloroformul la 75°C se obţine diclorura de germaniu :

$$GeHCl_3 \rightleftarrows GeCl_2 + HCl$$

La încălzire se descompune în germaniu şi tetraclorură de germaniu :

$$2GeCl_2 = GeCl_4 + Ge$$

Hidrolizează cu apa. Reacționează cu oxigenul formîndu-se dioxid și tetraclorură de germaniu :

$$2GeCl_2 + O_2 = GeCl_4 + GeO_2$$

Adiționează clorură de cesiu și de rubidiu formînd combinații complexe $Cs[GeCl_3]$ și $Rb[CeCl_3]$.

Tetraclorura de germaniu $GeCl_4$. Tetraclorura de germaniu se formează în reacția de dublă descompunere a GeI_4 cu o serie de cloruri : $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $HgCl_2$ etc. (T. Carantassis—1933).
Se poate prepara prin clorurarea metalului sau a oxidului cu clor, sau cu o clorură, sau prin tratarea dioxidului de germaniu cu acid clorhidric și distilarea soluției (Inorganic Syntheses 1946) :

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O$$

Tetraclorura de germaniu este un lichid incolor care fumegă la aer. Fierbe la 86,5°C și se solidifică la —49,8°C. Densitatea în stare lichidă este $d_{18^0} = 1,887$. Tetraclorura de germaniu are o structură tetraedrică. Hidrolizează cu apa. Din cauza hidrolizei fumegă în aerul umed.

Tetraclorura de germaniu adiționează $AsCl_3$, $GeBr_4$, GeI_4, SO_2 în raport 1 :1. R. Schwarz, P. W. Schenk și H. Giese (1931) au preparat oxiclorura Ge_2OCl_4. Se cunoaște și $GeOCl_2$. Ambele sînt lichide incolore.

În soluții clorhidrice de tetraclorură de germaniu s-a pus în evidență existența ionilor $[GeCl_6]^{2-}$ care corespund acidului hexaclorogermanic neizolat. Se cunoaște hexaclorogermanatul de cesiu $Cs_2[GeCl_6]$.

Combinațiile germaniului cu bromul. Dibromura de germaniu $GeBr_2$. F. M. Brewer și L. M. Dennis (1927) au preparat dibromura de germaniu prin reducerea unui amestec de tetrabromură și germaniubromoform cu zinc sau prin disocierea germaniubromoformului.

Hidroxidul de germaniu divalent se dizolvă în acid bromhidric. Evaporînd soluția se obține dibromură de germaniu (A. Tchakirian—1928). Dibromura de germaniu constă din cristale albe care se topesc la 122°C. Se dizolvă ușor în alcool și acetonă. Se descompune termic :

$$2GeBr_2 = Ge + GeBr_4$$

Tetrabromura de germaniu $GeBr_4$. Se poate prepara direct din elemente (L. M. Dennis și F. E. Hence—1922). Produsul rectificat este foarte pur. Prin încălzirea germaniului cu $HgBr_2$ sau atacînd dioxidul de germaniu cu acid bromhidric se obține de asemenea tetrabromură de germaniu.

Proprietăți. Tetrabromura de germaniu este un lichid incolor. Este solubilă în alcool, benzen, eter. Se poate răci pînă la —18°C fără să se solidifice, deși punctul de topire este 25°C (fenomen de supratopire). Lichidul fierbe la 186°C. Tetrabromura de germaniu are o structură tetra-

edrică. Hidrolizează în prezența apei, a aerului umed și a hidroxizilor alcalini.

Combinațiile germaniului cu iodul. Diiodura de germaniu GeI_2. Diiodura de germaniu se formează prin acțiunea iodului asupra germaniului metalic, prin disocierea tetraiodurii de germaniu (440°C) prin disocierea germaniuiodoformului :

$$GeHI_3 = GeI_2 + HI$$

sau prin trecerea tetraiodurii de germaniu peste germaniu încălzit la 370—600°C. Se prepară prin tratarea oxidului sau sulfurii de germaniu divalent cu acid iodhidric (Inorganic Syntheses 1946).

Diiodura de germaniu constă din cristale galbene solubile în cloroform și tetraclorură de carbon. Are densitatea 5,37. Are structura diiodurii de cadmiu (H. M. Powell și F. M. Brewer—1938). Aerul umed o hidrolizează lent. Se disproporționează :

$$2GeI_2 \rightleftarrows GeI_4 + Ge$$

Tetraiodura de germaniu GeI_4 Se prepară direct din elemente sau prin acțiunea acidului iodhidric asupra dioxidului de germaniu :

$$GeO_2 + 4HI = GeI_4 + 2H_2O$$

Tetraiodura de germaniu este un compus solid a cărui culoare variază în funcție de temperatură. Se topește la 140—141°C și fierbe între 350—400°C. Se dizolvă în benzen, tetraclorură de carbon etc. Este un compus higroscopic. Se disociază reversibil conform reacției :

$$GeI_4 \rightleftarrows GeI_2 + I_2$$

Atomii de iod formează o rețea cubică cu fețe centrate. Atomii de germaniu ocupă o optime din golurile tetraedrice. Rețeaua moleculară constă din tetraedre GeI_4 nelegate între ele.

Un număr mare de cloruri ($AsCl_3$, $SbCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_5$, etc.) o transformă în tetraclorură de germaniu.

Halogenuri mixte de germaniu. Prin acțiunea trifluorurii de antimoniu asupra tetraclorurii de germaniu, în prezența pentaclorurii de antimoniu, s-au obținut : $GeFCl_3$, GeF_2Cl_2, GeF_3Cl. Se cunosc și alte halogenuri mixte : $GeCl_3Br$, $GeCl_2Br_2$, $GeClBr_3$, $GeCl_3I$, $GeCl_2I_2$, $GeClI_3$, $GeBr_3I$, $GeBr_2I_2$ și $GeBrI_3$. Combinațiile cu brom și iod au fost puse în evidență prin spectrul Raman (M. L. Delwaulle—1951).

COMBINAȚIILE GERMANIULUI CU OXIGENUL

Se cunosc cu siguranță doi oxizi ai germaniului : oxidul de germaniu GeO și dioxidul de germaniu GeO_2. De asemenea se cunosc oxizii hidratați.

Oxidul de germaniu GeO. Se obține prin reducerea dioxidului de germaniu cu germaniu, magneziu sau oxid de carbon; prin tratarea

germaniului la 800—900°C cu dioxid de carbon sau prin deshidratarea hidroxidului de germaniu (II).

Oxidul anhidru este negru sau brun închis. Are densitatea 4,40 şi duritatea în scara Mohs 5. Se descompune termic :

$$2GeO \overset{500°C}{=} GeO_2 + Ge$$

Este oxidat de acidul azotic fumans, de permanganatul de potasiu şi de apa oxigenată amoniacală. Oxidul de germaniu este atacat de percloratul de argint, conform reacţiei :

$$GeO + 2AgClO_4 + 6HF = 2Ag + 2HClO_4 + H_2[GeF_6] + H_2O$$

Hidroxidul de germaniu (II). Se obţine prin tratrea diclorurii de germaniu cu o soluţie alcalină. Se mai obţine prin hidroliza triclorogermaniului:

$$HGeCl_3 + 2H_2O = H - Ge\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + 3HCl$$

Este solubil în exces de hidroxizi alcalini, cu formare de hidroxogermaniaţi :

$$Ge^{2+} + 4HO^- \ [Ge(OH)_4]^{2-}$$

Proaspát precipitat are o culoare crem, care devine roşie la încălzire. S-a explicat variaţia de culoare prin echilibrul tautomer :

$$Ge\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow OH\end{matrix} \rightleftharpoons H - Ge\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

Dioxidul de germaniu GeO_2. Se obţine prin disocierea termică a sărurilor de germaniu cu acizi volatili, prin tratarea cu acid azotic a germanaţilor alcalini, prin hidroliza tetrahalogenurilor de germaniu sau prin hidroliza esterilor acidului germanic :

$$Ge(OC_2H_5)_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4C_2H_5OH$$

Se mai poate obţine prin oxidarea germaniului cu apă oxigenată sau prin descompunerea termică a $GeF_4 \cdot 3H_2O$ sau prin arderea sulfurii.

Acest oxid este o pulbere albă car p ate exista în formă hexagonală, în formă patratică (G. S. S m i t h şi P. B. I s a a c s — 1 964) şi în formă sticloasă (J. H. M ü l l e r şi H. H. B l a n k — 1 924). Se topeşte la 1 116°C şi formează o sticlă. Este solubil în acid fluorhidric, acid clorhidric şi hidroxid de sodiu.

Prin hidroliza tetraclorurii de germaniu sau a tetraetoxigermaniului $Ge(OC_2H_5)_4$, se formează dioxid hidratat. S c h w a r z, S c h e n k şi G i e s e (1931) au arătat că nu se formează un hidrat definit.

Dioxidul de germaniu este redus de hidrogen, carbon, aluminiu. Se dizolvă greu în acizi, mai uşor în hidroxizi alcalini cu formare de germanaţi. Hidrogenul sulfurat îl transformă în acid tiogermanic :

$$2GeO_2 + 5H_2S = H_2Ge_2S_5 + 4H_2O$$

Dioxidul de germaniu are caracter amfoter, cu proprietăţi acide mai pronunţate. Are deci proprietăţi bazice slabe. Reacţionează cu acidul clorhidric formînd tetraclorură de germaniu.

Dioxidul de germaniu se utilizează la obţinerea metalului, a sărurilor de germaniu tetravalent, la fabricarea sticlei şi drept catalizator. Gelul de dioxid de germaniu adsoarbe vaporii de benzen, tetraclorură de carbon etc.

Germanaţii. Există indicaţii că în soluţiile apoase de dioxid de germaniu ar exista acizii : metagermanic H_2GeO_3, pentagermanic $H_2G_5O_{11}$ şi heptagermanic $H_4Ge_7O_{16}$.

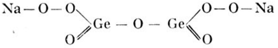
Prin topirea în proporţii stoechiometrice a dioxidului de germaniu cu carbonaţi, hidroxizi, sau oxizi ai unor metale, în special alcaline, se obţin metagermanaţi de tipul M_2GeO_3. Unii metagermanaţi (Li, Ba, Sr,Ca,Ag) se obţin prin dublu schimb :

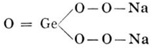
$$Na_2GeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2GeO_3 + 2NaNO_3$$

Se cunosc şi metagermanaţi acizi. Prin încălzirea la 1 000°C a dioxidului de germaniu cu carbonaţi sau oxizi ai unor metale se obţin ortogermanaţi neutrii de formulă M_4GeO_4 (M = Li, Be, Mg, Zn, Ca, Ce, Zr, Th). Se cunosc şi ortogermanaţi acizi de tipul $M_2H_2GeO_4$ (M = Na, Sr, Ba). Au fost descrişi de asemenea germanaţi de tipul $M_2Ge_2O_5$, $MH_3Ge_2O_6$, $M_2Ge_2O_7$, $M_2Ge_4O_9$ etc.

Metagermanatul de stronţiu $SrGeO_3$ conţine ioni ciclici Ge_3O_9. În soluţii apoase ionii germanaţilor se găsesc ca : $[GeO(OH)_3]^-$,$[GeO_2(OH)_2]^{2-}$ şi $\{[(Ge(OH)_4]_8\ (OH)_3\}^{3-}$ (K. H. G a y e r şi O. Z. Z a i j i c e k — 1 964).

Prin acţiunea apei oxigenate asupra germanaţilor alcalini s-au obţinut produşi de adiţie care nu sînt peroxosăruri : $K_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2GeO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$. După o altă concepţie s-ar forma peroxogermanaţi de tipurile $Na_2Ge_2O_7$ (diperoxodigermanat) şi Na_2GeO_5 (diperoxometagermanat) :





COMBINAŢIILE GERMANIULUI CU SULFUL ŞI SELENUL

Germaniul formează cu sulful o sulfură GeS, o disulfură GeS_2, acizi şi săruri tiogermanice şi un sulfat de germaniu.

Sulfura de germaniu GeS. Se obţine prin topirea elementelor, reducerea disulfurii de germaniu cu germaniu sau cu hidrogen la 450 —480°C, prin precipitare cu hidrogen sulfurat din soluţia unei săruri de germaniu divalent, puternic acidă, sau calcinarea disulfurii la 500°C în curent de amoniac (Inorganic Synthesis 1946). Prin toate metodele de mai sus se obţine o varietate cristalină portocalie. O varietate amorfă se obţine prin saturarea unei

soluţii alcaline de sulfură de germaniu cristalină cu un acid (O. H. Johnson şi Wheathley — 1934):

Prima formă cristalizează în sistemul rombic şi are o culoare neagră. Cea amorfă este colorată în roşu închis sau galben. Sulfura cristalină are densitatea 4,012 şi duritatea 2 în scara Mohs. Se dizolvă în polisulfură de amoniu:

$$GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2\ GeS_3$$

Prin tratarea cu acizi, sulfogermaniatul de amoniu se descompune cu formare de disulfură de germaniu albă:

$$(NH_4)_2GeS_3 + 2HCl = GeS_2 + H_2S + 2NH_4Cl$$

Se oxidează în aer (350°C), sau sub acţiunea oxidanţilor (HNO_3, H_2O_2,Cl_2, $KMnO_4$).

Disulfura de germaniu GeS_2. Prin acţiunea vaporilor de sulf şi dioxid de carbon la 850°C asupra dioxidului de germaniu se obţine disulfură de germaniu cristalină. O varietate amorfă se obţine prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluţii acide de tetraclorură, sau acidulînd soluţia unei sulfosări de germaniu:

$$GeCl_4 + 2H_2S = GeS_2 + 4HCl$$

$$K_2GeO_3 + 2HCl + 2H_2S = GeS_2 + 2KCl + 3H_2O$$

Disulfura de germaniu are o culoare albă ca şi cea de zinc. Se topeşte la 800°C şi trece într-un lichid negru. Cristalizează în sistemul ortorombic. Prezintă o structură analogă structurii disulfurii de siliciu care constă din tetraedre GeS_4 legate prin laturi. Disulfura de germaniu poate fi redusă de hidrogen pînă la germaniu metalic (K. Ono şi K. Sudo —1 954). Hidrolizează mai ales la cald:

$$GeS_2 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2S$$

Acidul azotic şi sulfuric, apa oxigenată amoniacală, la cald, o oxidează la dioxid de germaniu. Acidul clorhidric o transformă în tetraclorură de carbon. Este solubilă în sulfură de amoniu şi sulfuri alcaline cu formare de sulfosăruri:

$$GeS_2 + K_2S = K_2[GeS_3]$$

Acizi tiogermanici şi tiogermanaţi. Refluxînd dioxidul de germaniu într-o soluţie de hidrat de piperazină şi apoi saturînd soluţia cu hidrogen sulfurat se separă un produs $H_2GeS_3 \cdot C_4H_{10}N_2$. Acidul tiodigermanic $H_2Ge_2S_5$ s-a obţinut prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra unei suspensii uscate de GeO_2 în alcool absolut:

$$2GeO_2 + 5\ H_2S = H_2Ge_2S_5 + 4H_2O$$

Sarea de potasiu se obține în reacția dintre germanatul de potasiu în acid acetic și hidrogenul sulfurat (H. H. Willard și C. W. Zuehlke — 1943):

$$2GeO_2 + 5H_2S + 2CH_3COOK = K_2Ge_2S_5 + 2CH_3COOH + 4H_2O$$

Prin dizolvarea disulfurii de germaniu, în cantitatea calculată de sulfură de potasiu sau sodiu, se obțin sărurile acidului tiopirogermanic: $K_6Ge_2S_7$ și $Na_6Ge_2S_7$.

Sulfatul de germaniu $Ge(SO_4)_2$. Se obține prin tratarea sub reflux a tetraclorurii de germaniu cu anhidridă sulfurică și clorură de sulfuril:

$$GeCl_4 + 6SO_3 = Ge(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Este o sare incoloră cu densitatea la 22°C, 3,92. Hidrolizează în prezența apei și reacționează violent cu hidroxizii alcalini:

$$Ge(SO_4)_2 + 6NaOH = Na_2GeO_3 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Selenura de germaniu GeSe. Se obține topind elementele în proporție stoechiometrică la 500°C, sau trecînd hidrogen selenat printr-o soluție de diclorură de germaniu.

Diselenura de germaniu $GeSe_2$. Se obține din elemente pe cale uscată sau trecînd hidrogen selenat prin soluția acidă a unei sări a germaniului tetravalent.

Cristalele rombice au o culoare de la galben la oranj. Reacționează cu acidul azotic formînd dioxid de germaniu și acid selenos.

B. N. Ivanov — Emin și V. M. Kostrikin (1947) au obținut selenogermanații: $Na_6Ge_2Se_7 \cdot 9H_2O$, $K_6Ge_2Se_7 \cdot 9H_2O$.

COMBINAȚIILE GERMANIULUI CU AZOTUL

Imidura de germaniu GeNH. A fost preparată de W. C. Johnson, G. H. Morey și A. E. Kott (1932) prin amonoliza diiodurii sau diclorurii de germaniu:

$$GeI_2 + 3NH_3 = GeNH + 2NH_4I$$

În absența umidității imidura de germaniu este insolubilă în amoniac. Este o pulbere galbenă care reacționează violent cu oxigenul. Hidrolizează cu apa:

$$GeNH + 2H_2O = Ge(OH)_2 + NH_3$$

Diazotura de trigermaniu Ge_3N_2. Se obține prin descompunerea termică a imidurii de germaniu la 200 — 300°C:

$$3Ge(NH) = Ge_3N_2 + NH_3$$

Peste 500°C se descompune termic.

Diimidura de germaniu $Ge(NH)_2$. Tetraclorura de germaniu reacţionează cu amoniacul lichid după reacţia :

$$GeCl_4 + 6NH_3 = Ge(NH)_2 + 4NH_4Cl$$

Este o pulbere albă care se oxidează la aer şi trece în dioxid de germaniu şi amoniac. Cu apa hidrolizează. Cu acidul clorhidric se transformă în tetraclorură :

$$Ge(NH)_2 + 6HCl = GeCl_4 + 2NH_4Cl$$

Încălzită la 150°C trece în germanam :

$$2Ge(NH)_2 = Ge_2N_3H + NH_3$$

Germanamul se descompune la 300°C şi rezultă tertraazotura trigermanică.

Tetraazotura trigermanică Ge_3N_4. Prin descompunerea termică a germanamului la 350°C se obţine azotura de germaniu tetravalent :

$$3Ge_2N_3H = 2Ge_3N_4 + NH_3$$

Aceeaşi substanţă se obţine prin acţiunea amoniacului asupra germaniului sau asupra dioxidului de germaniu :

$$3Ge + 4NH_3 \xrightarrow{650-700°C} Ge_3N_4 + 6H_2$$

$$3GeO_2 + 4NH_3 \xrightarrow{700-750°C} Ge_3N_4 + 6H_2O$$

Este redusă de hidrogen la 600—700°C :

$$Ge_3N_4 + 6H_2 = 3Ge + 4NH_3$$

Oxigenul la 800°C o transformă în dioxid de germaniu şi clorul în tetraclorură la 600 — 700°C.

HETEROPOLIACIZI ŞI HETEROPOLISĂRURI ALE GERMANIULUI

Acidul germano - 12 - molibdic $H_4[GeO_4 \cdot 12MoO_3] \cdot nH_2O$ a fost descoperit de C. G. Grosscup (1930). Se prepară prin acţiunea acidului molibdic asupra dioxidului de germaniu sau prin acţiunea unui molibdat în soluţie puternic acidă asupra dioxidului de germaniu. Cristalizează în octaedri de culoare galbenă. Se cunosc săruri de Rb,Na, Ag, Tl, Hg.

Acidul germano - 12 - wolframic a fost preparat prin acţiunea acidului sulfuric asupra unui amestec de germanat şi de wolframat de sodiu. Prin extracţie din eter se formează cristale galbene $GeO_2 \cdot 12WO_3 32H_2O$ pe care A. Brukl (1 930) le-a formulat $H_8[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$.
Se cunosc săruri de K, NH_4, Rb, Cs, puţin solubile, pe cînd cele de Ag şi Na sînt solubile.

La o concentrație a ionilor de hidrogen mai mică (pH = 3,8 — 4,8) acidul germano - 12 - wolframic se transformă în germano - 11 - wolframic (S. Souchay și A. Tchakirian — 1946):

$$(GeO_4.12WO_3)^{4-} + 4{,}5OH^- = (GeO_6.11WO_3)^{8-} + 1/6(H_3W_6O_{21})^{3-} + 2H_2O$$

Cînd crește concentrația ionilor de hidrogen (pH < 2,6) are loc un proces invers:

$$12(GeO_6.11WO_3)^{8-} + 52H^+ = 11(GeO_4.12WO_3)^{4-} + GeO_2 + 26H_2O$$

COMBINAȚIILE ORGANICE ALE GERMANIULUI

Germaniul are tendința de a forma combinații în care să se lege prin covalențe Ge—Ge spre a forma lanțuri, analog carbonului. Germaniul poate lua locul carbonului din compușii organici ai acestuia rezultînd compuși cu legături Ge — C, numiți organo-germanici. Atît legăturile Ge—Ge cît și cele Ge—C sînt mai puțin stabile decît legăturile C—C.

Se cunosc compuși organo-germanici în care se leagă de germaniu: halogeni, radicali alifatici, aromatici, saturați sau nesaturați, funcții alcool, aldehidă, cetonă, nitril etc. Se cunosc esteri, oxizi, anhidride, sulfuri, amine, imine organo-germanice. Se cunosc compuși ciclici organo-germanici.

Tetrametil-germaniul $(CH_3)_4Ge$. Se obține prin reacția (J. H. Lengel, V. H. Dibeler — 1952):

$$GeCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_4Ge + 2ZnCl_2$$

Este un lichid care fierbe la 43,5°C și se solidifică la —88°C.

Tetraetilgermaniul $(C_2H_5)_4Ge$. Primul compus organo-germanic a fost tetraetil-germaniul $(C_2H_5)_4Ge$ preparat de C. Winkler în 1887:

$$GeCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_4Ge + 2ZnCl_2$$

Se prezintă sub forma unui lichid incolor cu miros leșietic. Nu este miscibil cu apa. Fierbe la 163,5°C și se solidifică la —90°C. Are densitatea $d_{20°}$ = = 0,9931.

Stabilitatea compușilor de tipul R_4Ge crește pe măsura creșterii masei moleculare (P. Mazerolles — 1960). Toți acești compuși sînt lichide incolore, uleioase, puțin volatile și stabile din punct de vedere termic.

Tetrafenil-germaniul $(C_6H_5)_4Ge$. Se prepară prin metoda Würtz (D. L. Tabern, W. R. Orndorff, L. M. Dennis — 1952):

$$GeCl_4 + 8Na + 4C_6H_5Cl = (C_6H_5)_4Ge + 8NaCl$$

Este un compus solid care se topește la temperatura de 230°C. Compușii cu radicali aromatici ai germaniului sînt toți solizi. Compușii tetraaril-germanici reacționează cu bromul:

$$(C_6H_5)_4Ge + Br_2 = (C_6H_5)_3GeBr + C_6H_5Br$$

Se cunoaşte un mare număr de hidruri organogermanice : $RGeH_3$, R_2GeH_2, R_3GeH, în care R este un radical organic saturat sau nesaturat şi halogenuri organo-germanice : $RGeX_3$, R_2GeX_2, R_3GeX.

Halogenurile organo-germanice pot fi trecute în hidruri prin reacţia generală :

$$RGeX_3 \xrightarrow{LiAlH_4} R-GeH_3$$

Hidrurile organo-germanice reacţionează cu halogenii sau cu alte halogenuri ($HgCl_2$, $GeCl_4$,$AlCl_3$) spre a forma halogenuri organo-germanice.

Poligermanii. Germaniul are proprietatea de a se lega covalent de el însuşi. Atomii de halogen pot fi substituiţi cu atomi de hidrogen sau alţi radicali monovalenţi. De exemplu hexametil-digermanul se obţine prin reacţia (C. A. Kraus E. A. Flood — 1932) :

$$2(CH_3)_3GeX \xrightarrow{Na} (H_3C)_3Ge-Ge(CH_3)_3 + 2NaX$$

Ariltrigermanii se obţin prin reacţia (C. A. Kraus, E. H. Brown — — 1930) :

$$2Ar_3GeNa + Ar_2GeCl_2 = Ar_3Ge-\underset{\underset{Ar}{|}}{\overset{\overset{Ar}{|}}{Ge}}-GeAr_3 + 2NaCl$$

Ciclogermanii. C. A. Kraus ş E. H. Brown (1930) au tratat diclordifenil-germaniul cu sodiu metalic :

$$(C_6H_5)_2GeCl_2 + 2Na = (C_6H_5)_2Ge + 2NaCl$$

Masa moleculară a produsului este de patru ori mai mare decît cea teoretică. În consecinţă, s-a propus formula ciclică a octafenil-ciclogermaniului :

$$\begin{array}{ccc} (H_5C_6)_2\,Ge & - & Ge(C_6H_5)_2 \\ | & & | \\ (H_5C_6)_2\,Ge & - & Ge(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Esteri şi eteri organogermanici. Eterii organogermanici se prepară prin acţiunea tetraclorurii de germaniu asupra alcoolaţilor sau fenolaţilor alcalini :

$$4RONa + GeCl_4 = Ge(OR)_4 + 4NaCl$$

Eterul metilic al acidului ortogermanic este un lichid care fierbe la 66—67°C (36 mm Hg) şi se solidifică la —18°C.

Eterii organici ai acidului tetratio-ortogermanic se obţin printr-o metodă analogă :

$$GeCl_4 + 4RSNa = Ge(SR)_4 + 4NaCl$$

Punctele de fierbere ale compuşilor germaniului sînt mai ridicate decît ale compuşilor analogi ai siliciului. Compuşii germaniului au forme cristaline, izomorfe cu cei analogi ai siliciului.

Oxizi, sulfuri, amine organogermanice. Oxizii dialchilici sau diarilici ai germaniului se prepară prin hidroliză :

$$R_2GeX_2 + H_2O \longrightarrow R_2Ge(OH)_2 \longrightarrow R_2GeO \longrightarrow (R_2GeO)_n$$

Oxidul de dimetil-germaniu se cunoaşte ca trimer, tetramer şi polimeri înalţi. Oxidul de dietil-germaniu se cunoaşte ca dimer, trimer şi tetramer.

Se cunosc sulfuri alifatice şi aromatice de germaniu. Se prepară prin reacţia :

$$2R_3GeBr + Na_2S = (R_3Ge)_2S + 2\ NaBr$$

Aminele organo-germanice se prepară prin acţiunea amoniacului gazos asupra trifenil-bromgermaniului într-un dizolvant organic anhidru sau cu amidură de sodiu sau de potasiu :

$$(C_6H_5)_3GeBr + 2NH_3 = (C_6H_5)_3GeNH_2 + NH_4Br$$

Prin încălzire trec în imine şi nitrili, conform reacţiilor :

$$2(C_6H_5)_3\ GeNH_2 = [(C_6H_5)_3Ge]_2NH + NH_3$$

$$3(C_6H_5)_3\ GeNH_2 = [(C_6H_5)_3Ge]_3N + 2NH_3$$

STANIUL

Simbol : Sn ; Z 50 ; Masa atomică = 118,70

Staniul este cunoscut cu 3 200 — 3 500 ani înaintea erei noastre. Aliajul stanului cu cuprul, adică bronzul, a fost primul aliaj utilizat pe scară largă în epoca preistorică. Homer îl numeşte kassiteros. Mineralele din Asia au fost exploatate cu 1 000 ani înaintea erei noastre. Fenicienii importau minerale din Spania şi din Marea Britanie (Cornwal).

Stare naturală. Staniul constituie 0,001% din scoarţa terestră. În stare nativă se găseşte în Siberia, Guyana şi Bolivia. Se exploatează în Asia de sud-est (Malaezia, Tailanda), în Bolivia, Congo, şi Nigeria. În cantităţi mai mici se găseşte în Indochina, Australia, Rodezia, Chile, Finlanda, Spania etc.

Principalele minerale sînt : cassiteritul SnO_2, stanitul Cu_2FeSnS_4, teallitul $PbSnS_2$, cupro-casiteritul $4SnO_2 \cdot Cu_2Sn(OH)_6$, frankeitul $Pb_5Sn_2Sb_2S_{11}$ etc. Numai cassiteritul se utilizează în industrie la obţinerea staniului.

Obţinerea metalului. Minereul se îmbogăţeşte prin flotaţie. Cassiteritul poate fi redus uşor de cărbune la temperatură ridicată. La această temperatură se reduc şi alte impurităţi din cassiterit (W, Fe, Cu, As, Pb, Sb, Ni, Zn, Bi, Ag). Metalul difuzează în porii refractarelor şi se combină cu oxizii din cuptor, astfel încît o mare parte din staniu se pierde în zgură. Aceste consideraţii determină trei etape pentru metalurgia staniului : reducere în cuptoare cu cuvă, cu reverber sau electrice, tratarea zgurelor, rafinarea metalului.

Pentru a elimina sulful, antimoniul şi arsenul, se face de obicei o prăjire, uneori clorurantă sau sulfurantă a minereului în cuptor rotativ, urmată de spălare cu leşie pentru a îndepărta clorurile şi sulfaţii solubili ai unor metale (Cu,Fe).

Cuptoarele cu cuvă lucrează între 1 100 şi 1 450°C şi se utilizează pentru minerale granuloase. Cuptoarele cu reverber lucrează între 1 200 — 1300°C şi se folosesc pentru minerale granuloase sau zguri. Are loc reacţia :

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn \qquad \Delta H = 85 \text{ kcal}$$

Metalul lichid se scurge. Se obţine staniu brut 99% care mai conţine Fe, Cu, W, As, Pb, Bi. Reducerea în cuptor electric se numeşte procedeul Hérault. Zgurile se reduc cu antracit la 1 480°C în prezenţă de calcar sau var care deplasează dioxidul de staniu din silicaţi.

Staniul brut este afinat termic sau electrolitic. Afinarea termică constă în topirea metalului. Fierul rămîne ca un aliaj Fe-Sn solid. Metalul topit se amestecă cu lemn verde pentru a oxida metalele străine mai oxidabile decît staniul. În locul lemnelor se poate injecta un curent de aer sau de vapori de apă. Afinarea electrolitică se face în mediu bazic (L. Wright şi F. Taylor—1932), sau acid (J. W. Andrews—1953) cu anode de staniu ($\leqslant$10% impurităţi) şi catodă de fier.

Staniul se recuperează de pe tabla de fier cositorită şi din deşeurile de cutii de conserve. Procedeul electrolitic a fost eliminat în 1907 de procedeul cu clor perfect uscat care nu atacă fierul. Sub 50°C are loc reacţia :

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

Procedeul chimic cu sodă (1936) constă în tratarea fierului alb (fier cositorit) cu hidroxid de sodiu cald în prezenţă de azotit sau azotat de sodiu. Fierul nu este atacat. Se formează stanit de sodiu care poate fi cristalizat ca $Na_2SnO_3 . 3H_2O$, sau electrolizat pentru a obţine metalul, sau trecut în cassiterit prin reacţia :

$$Na_2SnO_3 + CO_2 = SnO_2 + Na_2CO_3$$

Pentru a obţine staniu foarte pur, K. Smirous (1953), prepară tetraclorura de staniu din staniu pur şi clor pur. Tetraclorura de staniu se distilă. Fracţiunea centrală (113,8—113,9°C şi 760 mm Hg) se transformă în stanat de sodiu şi se electrolizează cu anod de platin şi catod de grafit.

Proprietăţi fizice. Staniul este un metal alb, strălucitor. Impurităţile de Pb, Sb, As îi dau un aspect gălbui. Se cunosc trei varietăţi de staniu : staniu alb sau forma β care cristalizează în sistemul pătratic, staniul cenuşiu sau forma α care cristalizează în sistemul cubic şi staniul γ care cristalizează în sistemul ortorombic.

S-a arătat că formele alotrope ale staniului se transformă una în alta în mod reversibil:

$$\text{Sn gri} \overset{13{,}2°C}{\rightleftarrows} \text{Sn alb}$$

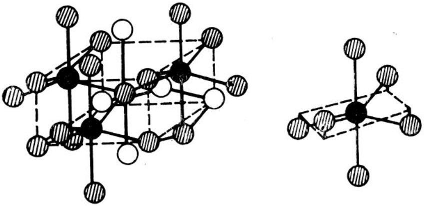


Fig. 288

Viteza de transformare este maximă la —30°C, depinde de impurități și este accelerată de o sare de staniu. Aceasta se explică printr-un schimb al acestor ioni cu atomii metalului introdus în soluția sării de staniu:

$$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e \qquad E° = -\ 0{,}14\ V$$

Ionii de staniu care se descarcă formează staniu α dacă temperatura este joasă.

Transformarea staniului alb în cel cenușiu este accelerată dacă se pune în contact cu o bucată de staniu cenușiu („infectare", ciuma staniului).

Structura cristalină a staniului alb se vede în fig. 288. Fiecare atom are patru vecini mai apropiați și doi mai depărtați. Toți cei șase atomi formează un octaedru deformat în jurul unui atom de staniu.

Torsiunea unei bare de staniu este însoțită de un zgomot numit „strigătul staniului" datorit alunecării maclelor.

Staniul cenușiu se formează cu creștere de volum de circa 25% și se pulverizează, ceea ce explică distrugerea obiectelor în cursul acestor transformări. Densitatea staniului cenușiu este 5,765. Densitatea staniului alb este $d_4 = 7{,}285$. Conductibilitatea electrică a staniului cenușiu este $5.10^3\ \Omega^{-1}.\ cm^{-1}$, la 0°C și descrește cu temperatura. Deci staniul cenușiu este un semiconductor (G. Busch și E. Mooser — 1953). Prin aceasta se aseamănă cu siliciul și germaniul.

Staniul este un metal foarte ușor maleabil, de aceea se pot obține foițe foarte subțiri. Este un metal puțin ductil. Este un metal moale, cu duritatea 1,8 în scara Mohs. Sub 3,723°K staniul devine supraconductor.

Staniul este conductor de 7 ori mai slab decît argintul. Conductibilitatea slabă și ductilitatea slabă este determinată de structura sa cristalină

care diferă de un aranjament compact. Staniul este paramagnetic la temperatura obişnuită. Proprietăţile depind de impurităţi (C. M a n t e l l—1953). Staniul se topeşte la 231,9°C. Temperatura de fierbere a staniului este de 2275°C.

În spectrul de scînteie în vizibil, staniul prezintă liniile caracteristice 5632 Å (verde) şi 4524,9 Å (albastru-indigo).

Proprietăţi chimice. Staniul este un metal puţin reactiv. Este puţin oxidabil în aer. Se acoperă cu o pătură protectoare de oxizi. Este atacat de halogeni la temperaturi mai mult sau mai puţin ridicate, care îl oxidează la maximum. Se combină cu sulful la 900°C pentru a da SnS. Staniul topit se combină cu vaporii de fosfor pentru a forma P_4Sn, P_2Sn_2 şi P_3Sn_4. Arsenul, antimoniul şi bismutul sînt solubile în staniu în orice proporţie. Se cunosc compuşii definiţi AsSn, $AsSn_4$, As_2Sn_3, SbSn. Staniul topit este total miscibil cu siliciul, germaniul şi plumbul.

Hidracizii anhidri atacă staniul cu formare de săruri corespunzătoare stării de oxidare doi:

$$Sn + 2HX = SnX_2 + H_2$$

Peste temperatura de 600°C, staniul lichid este oxidat de vaporii de apă

$$Sn + 2H_2O \rightleftarrows SnO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H = 11,3 \text{ kcal}$$

Între 500 şi 800°C staniul reduce dioxidul de carbon, conform echilibrului:

$$Sn + 2CO_2 \rightleftarrows SnO_2 + 2CO$$

Acizii slabi nu atacă staniul din cauza diferenţei mici dintre potenţialul său normal şi cel al hidrogenului. Acidul sulfuric diluat atacă staniul la cald cu formare de sulfat de staniu (II).

Dicromatul de potasiu în prezenţa fosfaţilor pasivează staniul. Soluţiile alcaline atacă staniul la cald cu formare de stanaţi:

$$Sn + 2HO^- + 4H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-} + 2H_2$$

Potenţialul normal de oxidoreducere al sistemului Sn^{2+}/Sn^{4+} este — — 0,154 V la $pH = 0$. Ionii de staniu (II) sînt reducători. Electrodepunerea staniului, pe un catod de platină, dintr-o soluţie de $SnCl_4$, s-a studiat în vederea afinării electrolitice. Depunerea sub formă spongioasă sau dendritică se evită adăugînd băii gelatină, acid metacrilsulfonic etc.

Proprietăţi fiziologice. Compuşii minerali ai staniului sînt puţin toxici pentru animale. Intoxicarea se manifestă prin vomitări, inflamarea tubului digestiv şi slăbirea sistemului cardiac. Cantitatea maximă tolerată în alimente este 300 mg/kg. Compuşii organici sînt mult mai toxici pentru organism.

Recunoaştere şi determinare. Tratînd aliajele de staniu cu acid azotic concentrat se obţine un reziduu alb de oxid β stanic hidratat. Sărurile de staniu (II) reduc diclorura de mercur, colorează în albastru molibdatul

de amoniu în soluţie clorhidrică şi decolorează o soluţie de iod în iodură de potasiu.

Staniul se poate determina gravimetric ca dioxid de staniu. Staniul poate fi determinat electrogravimetric, polarografic, colorimetric etc.

Întrebuinţări. Se utilizează pentru acoperirea tablei de fier sau oţel folosită pentru fabricarea cutiilor de conserve. Staniul fiind complet insolubil în acizii organici, nu este toxic. Pentru aceasta tabla introdusă în acizi pentru curăţire, se introduce în staniu topit iar apoi se vălţuieşte pentru uniformizare. Staniul nu numai că acoperă tabla de fier sau oţel cu un strat, dar acţionează şi ca un agent anticoroziv (J. Ireland — 1944). Spoirea vaselor de aramă are acelaşi scop.

Staniul formează o serie de aliaje : metal Rose (22,9% Sn, 27,1% Pb), antifriction (Sn 75% , Cu 12,5%, Sb 12,5%) metal Babbitt (Sn 89%, Cu 3,7%, Sb 7,3%), metalul alb pentru lagăre (Pb 75%, Sb 19%, Sn 5%, Cu 1%), bronzul (Cu 67%, Sn 33%) şi aliajele de sudură (Ag, Pb, Sn).

COMBINAŢIILE STANIULUI CU HIDROGENUL

Tetrahidrura de staniu SnH_4. Tetrahidrura de staniu a fost obţinută de F. Paneth şi Furth (1919) în timpul tratării unui aliaj de staniu-magneziu cu acid clorhidric diluat. G. W. Schaeffer şi S. M. Emilius (1954) au obţinut-o cu randament de 85%, prin acţiunea borohidrurii de sodiu asupra unei soluţii clorhidrice de diclorură de staniu :

$$3Na[BH_4] + 4SnCl_2 + 6H_2O = 4SnH_4 + 3NaBO_2 + 8HCl$$

Se mai obţine prin electroliza unei soluţii sulfurice de Sn^{2+} cu catod de plumb (10% SnH_4 în hidrogenul catodic) sau prin reducerea tetraclorurii de staniu cu tetrahidroaluminat de litiu :

$$SnCl_4 + LiAlH_4 = SnH_4 + LiCl + AlCl_3$$

La temperatura obişnuită hidrura de staniu este un gaz toxic, sufocant. Acesta poate fi lichefiat la —52°C şi solidificat la —150°C.

Este o combinaţie puţin stabilă şi se descompune termic. Reacţia este indicată pentru metalizări. Reacţionează cu azotatul de argint :

$$4AgNO_3 + SnH_4 = Ag_4Sn + 4HNO_3$$

Este descompusă de diclorura de mercur, hidroxidul de potasiu solid şi de acidul sulfuric concentrat. Reduce triclorura de aur la aur coloidal.

Se cunosc şi cîţiva derivaţi de substituţie : CH_3SnH_3 (p.f. = 0°C), $(CH_3)_2SnH_2$ (p.f. = 35°C), $(CH_3)_3SnH$ (p.f. = 50°C). Stabilitatea acestor compuşi creşte cu numărul de grupe metilice. Există indicaţii şi asupra hidrurii Sn_2H_6 (W. L. Jolly — 1960).

COMBINAȚIILE STANIULUI CU HALOGENII

Staniul formează halogenuri de tipul SnX_2 (X = F, Cl, Br, I); SnX_4 (X = F, Cl, Br, I); $M_2[SnX_6]$ (X = F, Cl, Br, I); $M_4[SnX_6]$ ((X = Cl, Br, I).

Fluoruri de staniu. Difluorura de staniu SnF_2. A fost preparată de E. Fremy (1856) prin acțiunea acidului fluorhidric asupra oxidului de staniu. Este un corp solid, alb, care cristalizează în prisme romboidale. Este foarte solubilă în apă. Se topește la 210–215°C.

Reacționează cu acidul fluorhidric rezultînd acid tetrafluorostanic H_2SnF_4 (E. L. Muetterties 1962), de la care se cunosc săruri.

Tetrafluorura de staniu SnF_4. A fost preparată de H. Moissan (1891) prin acțiunea fluorului asupra staniului la 100°C. Fluorul reacționează cu dioxidul de staniu sau cu disulfura de staniu pentru a forma tetrafluorură de staniu. Cea mai indicată metodă constă în tratarea tetraclorurii de staniu cu acid fluorhidric:

$$SnCl_4 + 4\ HF = SnF_4 + 4\ HCl$$

Tetrafluorura distilă peste 130°C. Este un corp cristalin, alb, higroscopic, care sublimă la 705°C. Hidrolizează complet cu apa.

Deși nu se cunoaște acidul hexafluorostanic, se cunosc hexafluorostanați (IV) $M_2(SnF_6).xH_2O$(x = 0 pentru M = Na, NH_4; x = 1 pentru M = K; x = 2 pentru M = Li, Sr; x = 3 pentru M = Ba, Pb; x = 4 pentru M = Cu, Ag și x = 6 pentru M = Mn, Ni, Mg, Zn, Cd, Ca).

Se cunosc hidroxofluoruri ale staniului care au fost caracterizate cu ajutorul ^{19}F, prin spectrele de rezonanță magnetică nucleară (R. O. Ragsdale și B. B. Stewart 1965):

$$SnF_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows [SnF_5OH]^{2-} + HF$$

Se cunosc compuși în care staniul este octacoordinat: $(NH_4)_4SnF_8$. Au fost obținuți aducți ai tetrafluorurii de staniu cu piridina și alți liganți care sînt probabil hexacoordinați (C. J. Wilkins și H. M. Haendler 1965).

Cloruri de staniu. Diclorura de staniu $SnCl_2$. Diclorura de staniu hidratată se obține prin acțiunea acidului clorhidric concentrat, la cald, asupra metalului. Prin evaporarea soluției rezultă $SnCl_2.2H_2O$. Diclorura de staniu anhidră se obține prin distilare în absența aerului, încălzire în curent de acid clorhidric sau prin refluxare cu $SOCl_2$, $COCl_2$ sau anhidridă acetică. Se formează și în reacția dintre staniu sau sulfură de staniu și un curent de acid clorhidric gazos.

Diclorura de staniu anhidră are aspect sticlos, sublimă obținîndu-se cristale incolore romboedrice. Are densitatea $d_{25°} = 3{,}952$. Diclorura de staniu se topește la 247°C și fierbe la 622,8°C. Are conductibilitatea electrică ($2.10^{-3}\ \Omega^{-1}$ la 222°C) mai mare decît a tetraclorurii de staniu, ceea ce relevă un caracter mai ionic.

Diclorura de staniu formează și alți compuși de adiție : $SnCl_2.NH_3$, $SnCl_2.4NH_3$, $SnCl_2.9NH_3$, $SnCl_2.N_2H_4$ etc. Se oxidează în oxigen conform reacției de mai jos, motiv pentru care se tulbură cu timpul :

$$2SnCl_2 + O_2 = SnO_2 + SnCl_4 \qquad \Delta H = 40{,}4 \text{ Kcal.}$$

Soluțiile de diclorură de staniu pot fi conservate în prezență de acid clorhidric cînd se formează $HSnCl_3$, sau în prezență de granule de staniu sau în absența aerului. Clorul o transformă în tetraclorură de staniu :

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4 \qquad \Delta H = -\ 48{,}4 \text{ Kcal.}$$

Reacționează cu bromul și iodul conducînd la halogenuri mixte : $SnCl_2Br_2$, $SnClBr_3$, $SnCl_3Br$ etc.

Diclorura de staniu hidratată $SnCl_2.H_2O$ constă din cristale incolore, prismatice sau octaedrice ce aparțin sistemului monoclinic. Are densitatea 2,71 la 15,5°C. În soluție este disociată în ioni :

$$SnCl_2 \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2Cl^- \qquad K = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$$

Hidroliza conduce la oxicloruri de staniu (II) ca de exemplu $SnOCl_2.H_2O$, $Sn_2OCl_2.3H_2O$ etc.

Soluția de diclorură de staniu reduce sulful la hidrogen sulfurat, oxidul de diazot la hidroxilamină, acidul azotic concentrat la oxid de azot :

$$6SnCl_2 + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O$$

reduce cromații la săruri de crom (III), sărurile de mercur (II) la mercur metalic, triclorura de aur la aur metalic, sărurile de fier (III) la săruri de fier (II), arsenații la arseniți, permanganații la Mn^{2+} :

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Măsurători de forțe electromotoare și polarografice au pus în evidență echilibrul :

$$Sn^{2+} + nCl^- \rightleftharpoons SnCl_n^{2-n}$$

unde $n = 1-4$. Acidul $HSnCl_3.3H_2O$ a fost separat în stare solidă de R. Engel (1889). Ionul $SnCl_3^-$ funcționează ca un ligand donor care se leagă prin legături π și formează de pildă complecși ai platinei $[Pt(SnCl_3)_5][PR_4]$ etc. (J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson — 1964). Acești complecși se utilizează drept catalizatori la hidrogenarea olefinelor. Activitatea catalitică se datorește disocierii ușoare a complecșilor care posedă locuri vacante pentru coordinarea olefinelor și a hidrogenului.

S-au obținut săruri hidratate de la cloroacizii de mai sus: $NH_4SnCl_3.H_2O$, $(NH_4)_2SnCl_4.2H_2O$, $KSnCl_3.H_2O$, $K_2SnCl_4.2H_2O$, K_2SnCl_4, $K_2SnCl_4.3H_2O$, $K_2SnCl_4.H_2O$, $K_4SnCl_6.H_2O$, $(NH_4)_4SnCl_6.H_2O$, $SrSnCl_4.4H_2O$ etc.

Tetraclorura de staniu $SnCl_4$. A fost preparată de A. Libavius în 1605 prin distilarea unui amestec de staniu sau amalgam de staniu cu clorură mercurică.

Se prepară prin acţiunea clorului asupra staniului metalic (L o r e n z — 1895) :

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4 \qquad \Delta H = -127{,}5 \text{ Kcal}$$

În locul clorului se poate folosi clor dizolvat în CCl_4 sau $SnCl_4$, sau ICl, PCl_5. Se poate ataca dioxidul de staniu cu S_2Cl_2, PCl_3, CCl_4, $SiCl_4$.

Tetraclorura de staniu este un lichid incolor care fumegă la aer cu densitatea 2,28 la 0°C. Se topeşte la —30,2 °C şi fierbe la 114°C. Este probabil ca molecula să aibă o simetrie tetraedrică. Nu conduce curentul electric.

În tetraclorură de carbon, tetraclorura de staniu are un moment electric nul. Este solubilă în apă, diclorură de tionil, tetraclorură de carbon. Solubilitatea în triclorură de arsen, diclorură de tionil poate fi utilizată pentru determinarea sa conductometrică.
Tetraclorura de staniu (un acid) poate fi titrată cu clorură de tetraalchilamoniu (solvo-bază). Se formează $(R_4N)_4[SnCl_8]$, $(R_4N)_3[SnCl_7]$ şi $(R_4N)_2$ $[SnCl_6]$. Cu pentaclorura de fosfor se formează $(PCl_4)_4[SnCl_8]$ şi $(PCl_4)_2$ $[SnCl_6]$ (V. G u t m a n n — 1954).

Tetraclorura de staniu dizolvă halogenii, fosforul alb şi sulful. Cu acidul clorhidric formează compuşii $SnCl_4.5HCl$ şi $SnCl_4.2HCl$. Tetraclorura de staniu hidrolizează, formează compuşi de adiţie, dă reacţii de oxido-reducere, produşi de substituţie cu radicali organici, compuşi micşti prin amestecare cu tetrabromura stanică etc.

Procesul de hidroliză are loc conform reacţiei :

$$SnCl_4 + (x + 2)H_2O = SnO_2 + xH_2O + 4HCl$$

Atacul prin hidroliză este favorizat de faptul că staniul este coordinativ nesaturat. Prima treaptă în acest proces constă în adiţia a două molecule de apă. Totodată se formează ioni $SnCl_6^{2-}$ care dispar cu timpul prin hidroliză.

Tetraclorura de staniu formează următorii hidraţi : $SnCl_4.xH_2O$ (x = 3, 4, 5, 8, 9). Pentahidratul se obţine prin evaporarea tetraclorurii. Este stabil de la 19°C la 56°C. Se cunosc şi alţi compuşi de adiţie : $SnCl_4.xH_2S$ (x = 2, 4, 5), $SnCl_4.2NH_3$, $SnCl_4.2N_4S_4$, $SnCl_4.N_2O_3$, $SnCl_4.2NOCl$, $2SnCl_4.3PH_3$, $3SnCl_4.2PH_3$, $(R_3P)_2.SnCl_4$, $(R_3As)_2.SnCl_4$, $(R_3PH)_2[SnCl_6]$. Studii magnetochimice (A s m u s s e n — 1939) arată că substanţa $SnCl_4.2NOCl$ trebuie formulată $(NO)_2[SnCl_6]$.

Se cunosc următoarele oxicloruri de staniu (IV) : $SnOCl_2$, $SnO(OH)Cl$ şi $Sn(OH)Cl_3$. Oxidiclorura de staniu se obţine oxidînd o soluţie de diclorură de staniu cu acid azotic în prezenţă de acid clorhidric şi evaporînd soluţia. A doua oxiclorură se obţine prin precipitarea timp îndelungat dintr-o soluţie de diclorură de staniu în aer.

A c i d u l h e x a c l o r o s t a n i c ş i h e x a c l o r o s t a n a ţ i i. Trecînd acid clorhidric uscat peste tetraclorură de staniu pentahidratată se obţine $H_2[SnCl_6].6H_2O$ (R. E n g e l — 1886). Aceasta constă din

cristale incolore, delicvescente, care se topesc la 20°C. În aer pierde acid clorhidric și se transformă în tetraclorură pentahidratată. Tetraclorura de staniu reacționează cu halogenurile unor metale :

$$SnCl_4 + 2Cl^- \rightleftarrows [SnCl_6]^{2-}$$

Se cunosc hexaclorostanați (IV) alcalini sau de magneziu, fier, nichel, cobalt, cadmiu și zinc. Clorostanații anhidri sau hidratați sînt izomorfi cu hexacloroplatinații.

Hexaclorostanatul (IV) de potasiu se prepară prin amestecarea clorurilor în raport stoechiometric, în prezența acidului clorhidric pentru a evita hidroliza sa, prin oxidarea cu clor a unei soluții concentrate de tetraclorostanat (II) de potasiu. Cristalizează în sistemul cubic sub formă de octaedri. Hexaclorostanatul de amoniu formează o rețea cubică cu fețe centrate de ioni $[SnCl_6]^{2-}$. În interiorul cubului mare, opt ioni NH_4^+ formează un cub mic. Ionul $[SnCl_6]^{2-}$ are o structură octaedrică. Analog cristalizează sărurile de potasiu, rubidiu, cesiu și taliu.

Hexacloroplatinații (IV) de Mg, Zn, Mn, Ni, Co, cristalizează în sistemul romboedric cu 6 molecule de apă.

Hexaclorostanatul de amoniu $(NH_4)_2[SnCl_6]$, numită și sarea pink, servește ca și tetraclorura de staniu hidratată drept mordant în vopsitoria textilă. Hidroxidul de staniu (IV) care se formează în soluțiile acestor săruri este adsorbit de fibra textilă și formează o sare cu colorantul.

Bromuri de staniu. Dibromura de staniu $SnBr_2$. Se obține prin acțiunea acidului bromhidric asupra staniului. Se prezintă ca o masă cenușie care se topește la 226,7°C. Fierbe la 639°C. Este solubilă în apă și în dizolvanți organici. Cu amoniacul formează compuși de adiție $SnBr_2 \cdot xNH_3$ ($x = 9, 5, 3, 2, 1$). Se cunoaște un monohidrat $SnBr_2 \cdot H_2O$. Încălzită în aer uscat formează $SnBr_4$ și SnO_2. Se aprinde în oxigen cînd are loc reacția :

$$SnBr_2 + O_2 = SnO_2 + Br_2 \qquad \Delta H = 31{,}9 \text{ Kcal}$$

Soluțiile apoase de $SnBr_2$ hidrolizează. Prin măsurători de forță electromotoare s-au pus în evidență speciile $SnBr^{+} \cdot$, $SnBr_3^-$, $SnBr_2$, SnOHBr (Vandarzee — 1952).

Dibromura de staniu reacționează cu bromurile metalice formînd tribromostanați (II), tetrabromostanați (II) și hexabromostanați (II). De exemplu, se cunosc sărurile de potasiu și amoniu de tipul: $MSnBr_3 \cdot H_2O$, $M_2SnBr_4 \cdot H_2O$, $M_4SnBr_6 \cdot H_2O$.

Tetrabromura de staniu $SnBr_4$. Se obține prin acțiunea bromului asupra staniului. Se distilă produsul la 201°C. Reacția se poate executa cu brom dizolvat în disulfură de carbon sau cloroform.

Se prezintă sub formă de cristale albe, ortorombice, birefringente care fumegă la aer și se topesc la 29,5°C. În stare lichidă are densitatea $d_{35°} = 3{,}340$. Constanta sa crioscopică este circa 400. Densitatea de vapori corespunde formulei $SnBr_4$. Are o structură tetraedrică. Nu conduce

curentul electric. Tetrabromura de staniu este solubilă în apă, benzen, tetraclorură de carbon, bromură de iod.

Tetrabromura de staniu reacţionează cu oxigenul formînd dioxid de staniu. Hidrolizează cu apa mai uşor decît tetraclorura de staniu. Se cunoaşte un hidrat $SnBr_4 . 4H_2O$ şi oxibromuri : $Sn_3O_2Br_8 . 10H_2O$ şi $SnOHBr_3$. Absoarbe amoniacul şi prin sublimare formează o masă albă de $SnBr_4 . 2NH_3$.

A c i d u l h e x a b r o m o s t a n i c ş i h e x a b r o m o s t a n a ţ i. Prin acţiunea acidului bromhidric asupra unei soluţii concentrate de $SnBr_4$ sau prin acţiunea bromului asupra unei soluţii de bromură în alcool amilic, se obţine acidul hexabromostanic octahidratat $H_2SnBr_6 . 8H_2O$. Se obţin cristale galbene care reacţionează cu halogenurile metalice spre a forma hexabromostanaţi (IV), galbeni cristalini, solubili în apă şi hidrolizabili.

Se cunosc săruri de amoniu, potasiu, cesiu, rubidiu (care cristalizează în sistemul cubic), de calciu, stronţiu, fier, mangan (hexahidratate), de nichel, magneziu, beriliu şi cobalt (decahidratate).

I o d u r i d e s t a n i u. Diiodura de staniu SnI_2. Se obţine prin reacţia de dublu schimb :

$$SnCl_2 + 2KI = SnI_2 + 2KCl$$

Se utilizează o soluţie diluată de iodură de potasiu ce conţine jumătate din cantitatea calculată, pentru a evita formarea unui iodostanat. Cristalele se usucă în atmosferă de dioxid de carbon, deoarece sînt foarte oxidabile.

Se mai poate obţine prin reacţia :

$$Sn + 2HI = SnI_2 + H_2$$

sau prin reacţia dintre staniu şi tetraiodură de staniu în tub închis la 360°C.

Din soluţia apoasă se separă un dihidrat $SnI_2 . 2H_2O$ care poate pierde o moleculă de apă.

Se obţine o formă roşie cînd se prepară cu un exces de diclorură de staniu şi una galbenă cînd se utilizează un exces de iodură.

Diiodura anhidră, obţinută prin sublimare, constă din prisme monoclinice roşii-oranj, cu densitatea $d_{15°} = 5{,}21$. Se topeşte la 320°C şi fierbe la 714°C. Este puţin solubilă în apă rece. Absoarbe amoniacul formînd $SnI_2 . 4NH_3$. Cu amoniacul lichid dă produşi de adiţie $SnI_2 . xNH_3$ ($x = 10$, 9, 5, 3, 2, 1).

Din soluţiile saturate de diiodură de staniu cu acid iodhidric se separă la 0°C, cristale galbene de acid triiodostanic (II) $HSnI_3$. Acest acid este puţin stabil, se descompune dînd diiodura de staniu roşie.

Iodostanaţii (II) se obţin amestecînd cele două ioduri, sau din amestecul de iodură metalică şi diclorură de staniu. Sînt puţin stabili.

Se cunosc $SnI_2 . KI . 3H_2O$ şi compuşi de rubidiu şi cesiu de formulă $MSnI_3$.

K a r a n t a s s i s (1926) a preparat o cloro-iodură de staniu SnICl.

Tetraiodura de staniu SnI_4. Se obține prin acțiunea directă a iodului sau a iodului dizolvat în disulfură de carbon asupra staniului. Se mai obține prin dublu schimb între tetraclorura de staniu și iodura de potasiu sau prin acțiunea acidului iodhidric asupra dioxidului de staniu. Se prezintă sub formă cristalină galben brună.

Tetraiodura de staniu constă dintr-o rețea moleculară. Atomii de staniu ocupă o optime din golurile tetraedrice rezultînd molecule SnI_4. Masa moleculară determinată crioscopic în benzen corespunde formulei SnI_4. Are densitatea $d = 4,56$. Se topește la 144,5°C și fierbe la 348,4°C.

Tetraiodura de staniu este solubilă în iodul lichid. Soluția are o conductibilitate electrică de ordinul $10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Se dizolvă în triclorură de arsen, tribromură de bor și în dizolvanți organici (CCl_4, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 etc.). Tetraiodura de staniu reacționează cu staniul conform reacției :

$$SnI_4 + Sn = 2\ SnI_2$$

Este descompusă imediat în apă. Dizolvată în disulfură de carbon, absoarbe amoniacul dînd compuși de tipul $SnI_4 . xNH_3$ ($x = 3, 4, 6, 8$).

Prin metode obișnuite, în prezență de acid iodhidric, s-au preparat sărurile Cs_2SnI_6 și Rb_2SnI_6. Ele constau din cristale cubice negre. Nu s-a putut izola acidul hexaiodostanic (IV). Se cunosc o serie de halogenuri mixte : $SnBr_3Cl$ — lichid incolor ; $SnBr_2Cl_2$ — lichid incolor ; $SnBrCl_3$ — lichid incolor ; $SnCl_2I_2$ — lichid roșu ; $SnBr_2I_2$ — solid oranj etc.

COMBINAȚIILE STANIULUI CU OXIGENUL

Staniul formează un oxid SnO descoperit de J. Pelletier (1792) și un dioxid de staniu, SnO_2 descoperit de J. L. Proust (1798). Existența oxizilor Sn_2O_3 și Sn_3O_4 este discutabilă. Se cunosc însă hidrați ai peroxizilor : SnO_3, Sn_2O_7 sau Sn_3O_7.

Oxidul de staniu SnO. Se obține prin calcinarea oxalatului de staniu în creuzet de aluminiu la 1200°C sau prin reducerea dioxidului cu staniu sau cu carbon :

$$SnC_2O_4 = SnO + CO + CO_2$$

Se poate deshidrata hidroxidul de staniu divalent în curent de dioxid de carbon, de acid clorhidric, de clorură de amoniu sau prin simplă fierbere. Prin hidroliza sărurilor de staniu (II) se obține $5SnO . 2H_2O$ (J. D. Donaldson și J. F. Knifton 1964).

Oxidul de staniu este negru cînd se obține prin calcinare, sau albastru verde sau roșu cînd se obține pe cale umedă. Oxidul de staniu se topește la 1040°C și fierbe la 1425°C. Cristalizează în sistemul pătratic (fig. 289).

Se cunoaște o formă amorfă și una sticloasă. Oxidul de staniu este stabil la aer la temperatura obișnuită. În vid sau în gaze inerte începe să se descompună la 370°C, conform reacției :

$$2SnO = Sn + SnO_2$$

Oxidul de staniu dizolvă dioxidul de staniu. Încălzit la aer oxidul de staniu se transformă în dioxid :

$$SnO + 1/2O_2 = SnO_2$$

Cu vaporii de apă reacţionează la roşu conform reacţiei :

$$SnO + H_2O = SnO_2 + H_2$$

Fluorul reacţionează cu oxidul de staniu în mod diferit în funcţie de temperatură :

$$2SnO + 2F_2 \overset{200°C}{=} SnO_2 + SnF_4;$$

$$SnO + 2F_2 \overset{500°C}{=} SnF_4 + 1/2O_2$$

Reacţionează la cald cu sulful şi cu dioxidul de sulf :

$$2SnO + 5S = 2SnS_2 + SO_2 \;;$$

$$2SnO + SO_2 = 2SnO_2 + S$$

Este redus la metal de hidrogen (180°C), carbon, potasiu, bor, siliciu, fier, oxid de carbon (540°C) :

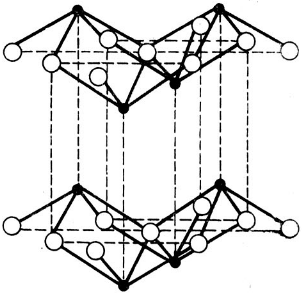


Fig. 289

$$SnO + Fe = Sn + FeO$$

Oxidul de staniu este solubil în acizi dînd săruri de staniu divalent. Oxidul de staniu formează oxizi micşti cu oxizii de plumb, mangan, fier, zinc, cadmiu.

Hidroxidul de staniu (II). Tratînd diclorura de staniu cu oxicianat de potasiu, amoniac sau un carbonat alcalin se obţine hidroxid de staniu (II). Proaspăt precipitat, este un compus alb-gălbui. Gradul de hidratare depinde de temperatura de uscare. Deshidratarea este catalizată de mici cantităţi de acizi şi baze :

$$Sn(OH)_2 + H^+ = SnOH^+ + H_2O$$

$$SnOH^+ = SnO + H^+$$

Proaspăt preparat este puţin solubil în apă şi are un caracter amfoter :

$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows SnO_2H^- + H^+$$

$$Sn(OH)_2 \rightleftarrows SnOH^+ + OH^-$$

Hidroxostanaţii (II) se obţin prin reacţia :

$$Sn(OH)_2 + HO^- = [Sn(OH)_3]^-$$

Se cunosc trihidroxostanații (II): $Na[Sn(OH)_3]$ și $Ba[Sn(OH)_3]_2$. Prin deshidratarea blîndă a hidroxostanaților (II) se obțin stanați (II) anhidri, de ex. $BaSnO_2$ care există numai în stare solidă. Sărurile de staniu (II) hidrolizează după reacția principală (R. S. Tobias — 1958):

$$3Sn^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+ \quad \lg K = -6{,}77$$

Staniții (II) alcalini sînt cunoscuți numai în soluție. În absența aerului se pot conserva, altfel de oxidează. Pentru a explica structura staniților s-a admis un tautomerism între structurile SnO_2H_2 și HSnOOH, existența unor staniți de forma Na_2SnO_2, faptul că avem de-a face cu o soluție coloidă, fără a se putea preciza structura ionului stanat (II). Soluțiile de stanați (II) puternic alcaline se descompun:

$$2SnO_2H^- + 2H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)_6]^{2-} + Sn$$

Oxidul de staniu hidratat se oxidează în aer la dioxid de staniu hidratat. Stanații (II) reduc sărurile de antimoniu, plumb, bismut și argint. Cu oxidul de azot se formează hipoazotit conform schemei:

$$K_2SnO_2 + 2KOH + 2NO = K_2SnO_3 + H_2O + K_2N_2O_2$$

Dioxidul de staniu. Se găsește în stare naturală și se numește casiterită.

Staniul metalic topit se oxidează la aer formîndu-se o pudră albă de dioxid de staniu. Dioxidul se mai poate obține oxidînd staniul în arc electric între electrozi de staniu. Prin calcinarea oxidului de staniu, a oxalatului de staniu (II), a sulfurilor în aer, se obține, de asemenea, dioxid de staniu. Dioxidul de staniu hidratat se obține prin acțiunea acidului azotic asupra staniului, prin precipitarea cu amoniac sau prin hidroliza unei sări de staniu tetravalent în prezența sulfatului de sodiu.

Proprietăți fizice. Dioxidul de staniu este o substanță albă pulverulentă. Prin încălzire devine cenușiu, roșu, oranj în mod reversibil. Cristalele sintetice sînt incolore. Cele naturale sînt colorate în galben, roșu sau negru. Monocristalele au formă de prisme cu bază de pătrat sau octaedri care aparțin sistemului pătratic. Ele sînt izomorfe cu rutilul și zirconiul. Se cunosc cristale pătratice de tipul anatas și romboedrice de tip brookit. Densitatea calculată din datele de raze X este $d = 7$. Duritatea este cuprinsă între 6 și 7 în scara Mohs. Temperatura de topire nu se cunoaște (1177°C—2250°C). Dioxidul de staniu conduce slab curentul electric. Conductibilitatea este de tip ionic. În criolit este ionizat în Sn^{4+} și $2O^{2-}$. Este dificil de obținut cristale pure, ceea ce face ca proprietățile magnetice să varieze. Dioxidul de staniu este insolubil în apă.

Proprietăți chimice. Dioxidul de staniu este foarte inert față de reactivii chimici. Fluorul îl transformă în tetrafluorură peste 1300°C (H. M. Haendler — 1954). Clorul și agenții cloruranți (CCl_4, S_2Cl_2, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$) la roșu și tetraclorura de siliciu la 350°C îl transformă în tetraclorură:

$$SnO_2 + 2MgCl_2 = SnCl_4 + 2MgO$$

Acidul iodhidric, clorura şi iodura de amoniu îl atacă. Sulful îl transformă în sulfură. Dioxidul de staniu este redus de hidrogen :

$$SnO_2 + 2H_2 \overset{250°C}{\rightleftarrows} Sn + 2H_2O$$

Dioxidul de staniu reacţionează cu N_2O_5 pentru a forma $Sn(NO_3)_4$ (M. Schmeisser — 1955). Carbonul îl reduce la 800°C. Cu oxidul de carbon are loc echilibrul :

$$SnO_2 + 2CO \rightleftarrows Sn + 2CO_2$$

Prin acţiunea concomitentă a clorurilor metalice $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$ şi a carbonului, dioxidul de staniu este redus, la temperaturi înalte, la diclorură de staniu :

$$SnO_2 + FeCl_2 + C \overset{800°C}{=} SnCl_2 + FeO + CO$$

Metalele alcaline, magneziul, aluminiul, fierul îl reduc la metal :

$$SnO_2 + 2Fe \rightleftarrows Sn + 2FeO$$

Dioxidul de staniu este atacat greu de soluţiile alcaline. Hidroxizii alcalini topiţi îl transformă în stanaţi (IV), în anumite condiţii de temperatură şi presiune :

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

Prin topire cu oxizii bazici la temperaturi înalte se formează stanaţi (IV), cu structură spinelică Mg_2SnO_4, Zn_2SnO_4.

Dioxidul de staniu reacţionează cu carbonatul de plumb pentru a da Pb_2SnO_4 sau cu oxizii Fe_2O_3, Sb_2O_5 pentru a da produşi semiconductori utilizaţi la fabricarea rezistenţelor ceramice cu coeficient de temperatură negativ. Dioxidul de staniu amorf este utilizat în ceramică şi în industria sticlei pentru a obţine emailuri şi sticle albe.

Dioxidul de staniu hidratat. Dioxidul de staniu preparat din soluţii apoase prin acţiunea amoniacului asupra tetraclorurii de staniu se obţine în stare hidratată. Acesta este solubil în baze puternice şi se numeşte acid α stanic. Dioxidul hidratat obţinut prin acţiunea acidului azotic asupra metalului este insolubil în acizi puternic diluaţi şi în hidroxid de potasiu concentrat şi se numeşte acid β-stanic.

Acizii α-stanici. Acidul α-stanic se obţine ca sol, gel, sau amorf, după condiţii. Tratînd tetraclorura de staniu cu amoniac sau $NaHCO_3$, $CaCO_3$, CH_3COONa, $(NH_4)_2SO_4$ se obţine un hidrosol (de dioxid de staniu hidratat). Hidrosolul se mai poate prepara prin oxidarea unei soluţii de tetraclorură de staniu cu un curent de aer.

Prin tratarea unei soluţii de stanat (IV) cu un acid se obţine $SnO_2 \cdot 3H_2O$ stabil pînă la 25°C, peste care este stabil $SnO_2 \cdot H_2O$ pînă la 200°C (A. Simon şi P. Rath — 1931).

Solii sînt coagulaţi de cantităţi mici de acizi sau electroliţi. Hidrogelul este peptizat de baze. Precipitatul uscat la aer corespunde formulei $SnO_2.2H_2O$ iar cel uscat pe acid sulfuric sau anhidridă fosforică corespunde formulei $SnO_2.H_2O$. Prin diferite metode de deshidratare s-au obţinut diferiţi hidraţi $Sn(OH)_4.H_2O$, $Sn(OH)_4$ şi $2Sn(OH)_4.H_2O$ (acetonă) sau $SnO_2.7H_2O$ (alcool) (M. Grillot — 1950).

Acizii α stanici au un caracter amfoter. Sărurile acestora hidrolizează. Acizii α stanici se dizolvă în acizi cu atît mai uşor cu cît sînt mai proaspăt precipitaţi. Prin dizolvare în acid oxalic se formează : $Sn(C_2O_4)_2$ şi $H_4[Sn(C_2O_4)_4]$. Acizii α-stanici se dizolvă în baze puternice diluate, amoniac şi carbonat de potasiu. Se comportă ca diacizii care provin de la acidul metastanic H_2SnO_3. Sarea $K_2SnO_3.3H_2O$ este izomorfă cu $K_2[Pt(OH)_6]$.

Se cunosc şi ortoeteri care provin de la acidul ortostanic $Sn(OH)_4$. Prin acţiunea etilatului de sodiu asupra tetraclorurii de staniu în alcool absolut se obţine un compus cristalin cu formula $Sn(OC_2H_5)_4.2C_2H_5OH$. Datorită proprietăţilor sale acide i se atribuie formula $H_2[Sn(OC_2H_5)_4]$. Se descompune în alcool la 125—170°C după reacţia :

$$Sn(OC_2H_5)_4 = Sn(OC_2H_5)_2 + CH_3CHO + C_2H_5OH$$

Acizii α-stanici au proprietăţile absorbante ale coloizilor şi dau lacuri cu coloranţi ca cristal violetul şi alizarina S.

Acizii β-stanici. Se atribuie acest nume hidraţilor dioxizilor de staniu greu solubili în baze şi acizi şi greu peptizabili, produşilor finali de evoluţie ai acizilor α-stanici.

Prin ridicarea temperaturii, acizii α stanici trec în acizi β stanici. Se obţin prin hidroliza la fierbere a tetraclorurii de staniu, prin hidroliza la 50—100°C a unei soluţii diluate de sulfat stanic, a unui ortostanat de etil sau prin acţiunea acidului azotic asupra staniului.

Existenţa unor hidraţi definiţi este îndoielnică. Hidrosolul de acid β-stanic floculează prin încălzire, nu absoarbe roşu de alizarină şi cristal violetul.

Acizii β-stanici adsorb $Fe(OH)_3$ care se comportă ca un coloid protector.

Acizii β-stanici se transformă greu în săruri stanice cu acid clorhidric sau sulfuric şi la cald. Cu hidroxizi alcalini concentraţi, la cald, se transformă în stanaţi. Existenţa ionilor SnO_3^{2-} sau SnO_4^{4-} în soluţie apoasă pare puţin probabilă. Se pare că hidratarea maximă corespunde formulei $SnO_2.3H_2O$. Acizii stanici sînt probabil sisteme coloide.

E. Frémy (1844) admite că acidul β stanic este un produs de polimerizare a acidului α-stanic SnO_3H_2 pe care l-a numit acid metastanic $(SnO_3H_2)n$ (n = 3,5,7,9).

R. Engel (1897) a admis existenţa unui acid ortostanic $SnO_3H_2 \cdot H_2O$ care la 100°C pierde molecula de apă, pe care l-a considerat acid α-stanic şi a acizilor : $Sn_5O_{11}H_2 .9H_2O$ numit acid parastanic şi $Sn_5O_{11}H_2 \cdot 7H_2O$ numit acid metastanic. Acesta a fost considerat acid β-stanic.

P. A. Thiessen şi O. Körner (1931) studiind viteza de deshidratare a gelurilor obţinute prin hidroliza ortostanatului de etil a pus

în evidență compușii $2SnO_2.5H_2O$, $SnO_2.2H_2O$ (orto), $4SnO_2.7H_2O$, $2SnO_2.3H_2O$ (piro), $SnO_2.H_2O$ (meta) și $2SnO_2 \cdot H_2O$ (metadistanic), rezultate contestate de H. B. W e i s e r (1939).

După W. M a c k l e n b u r g (1912) acizii α și β stanici sînt sisteme coloide ale dioxidului de staniu hidratat care se deosebesc prin mărimea particulelor. Acizii α stanici sînt formați din particule relativ mici în raport cu acizii β stanici. Spectrele de raze X coincid cu cele ale casiteritei și se pot obține pe probe îmbătrînite. J. G u e r o n (1934—1935) a conchis că nu este absurd să se creadă că există hidrați definiți dar fără domenii de stabilitate.

Stanații. Stanații de sodiu și potasiu se obțin prin topirea dioxidului de staniu cu hidroxizii respectivi sau prin acțiunea unui exces de bază asupra dioxidului obținut din tetraclorură de staniu la un pH mai mare decît 12 sau prin acțiunea hidroxidului de potasiu concentrat și cald asupra acizilor α și β stanici.

Stanații alcalini sînt solubili în apă, cu care hidrolizează. Cristalizează cu trei molecule de apă $M_2SnO_3.3H_2O$. Cristalele romboedrice sînt izomorfe cu hexahidroxoplatinatul de potasiu $K_2[Pt(OH)_6]$. Această analogie pledează pentru structura $Na_2[Sn(OH)_6]$. M. G r i l l o t (1948) contestă această structură și propune formula $Na_2SnO_3.4H_2O$. Din determinări crioscopice P. S o u c h a y (1948) admite existența unui ion condensat $[Sn_4O_{10}]^{4-}$ și a compusului $Na_2Sn_5O_{11}$.

Stanatul de potasiu $K_2SnO_3.3H_2O$ sau $K_2[Sn(OH)_6]$ se cunoaște și ca tetra și pentahidrat. La deshidratare apa nu se pierde decît peste 130°C. Structura $K_2[Sn(OH)_6]$ se poate considera formată dintr-un aranjament compact al grupelor OH^- ca în structura brucitei. Golurile octaedrice sînt ocupate în proporție de 2/3 de ionii K^+ și staniul ocupă restul golurilor octaedrice (C. O. B j ö r l i n g — 1941).

Hexahidroxostanatul de sodiu $Na_2[Sn(OH)_6]$ obținut analog celui de potasiu se utilizează în industria textilă pentru impregnarea țesăturilor înainte de colorare. Constă din cristale incolore birefringente, prismatice, care aparțin sistemului romboedric. La aer hexahidroxostanatul de sodiu se alterează. M. G r i l l o t (1948) a obținut un tetrahidrat care se deshidratează greu, ceea ce pledează contra formulei $Na_2[Sn(OH)_6].H_2O$. W. P r a n d t l (1907) consideră că a patra moleculă se pierde ușor în vid ceea ce pledează pentru formula de mai sus.

Stanații alcalino-pămîntoși sînt greu solubili în apă, deci se pot obține prin dublu schimb. Altă metodă constă în topirea oxizilor în rapoturi stoechiometrice. Se cunosc stanații alcalino-pămîntoși de tipurile $MSnO_3$ și M_2SnO_4. Au fost preparați $CaSnO_3$, Ca_2SnO_4 și $CaSnO_3.4H_2O$ formulat de J. B e l l u c c i și M. P a r a v a n o (1905) ca un hexahidroxostanat $Ca[Sn(OH)_6]$. Hexahidroxostanații $Sr[Sn(OH)_6]$ și $Ba[Sn(OH)_6]$ s-au obținut prin dublă descompunere. Tot prin dublă descompunere s-au preparat și metastanați de tipul $MSnO_3.nH_2O$ (M = Mg, Zn, Hg, Cu, Ni, Co, Ag). Prin topirea oxizilor s-au preparat ortostanați M_2SnO_4 (M = Pb,

Mg, Zn, Ni, Co). Structurile lor nu conţin grupe SnO_4 ci sînt de tipul spinelilor. Ele constau din ioni O^{2-}. În golurile create de aceştia intră ionii Sn^{4+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} etc.

Peroxizii de staniu şi peroxostanaţi. Prin acţiunea unui exces de peroxid de bariu asupra unei soluţii acide de diclorură de staniu s-a obţinut, după dializă şi evaporare pe baia de apă, compusul $H_2Sn_2O_7$ (W. Spring — 1889).

Prin triturarea hidroxidului de staniu (II) cu apă oxigenată 30%, încălzire şi uscare, se obţine o pudră albă cu formula $HSnO_4 . 3H_2O$. Uscat la 100°C, acidul pierde apa oxigenată şi se transformă în acid peroxodistanic $H_2Sn_2O_7 . 3H_2O$ (S. Tanatar — 1905). Prin tratarea stanatului de potasiu cu apă oxigenată se obţine o pulbere albă de peroxomonostanat $KSnO_4 . 2H_2O$ care prin încălzire se transformă în peroxodistanat $K_2Sn_2O_7 \cdot 3H_2O$.

COMBINAŢIILE STANIULUI CU SULFUL

Pe lîngă sulfura de staniu SnS şi disulfura de staniu SnS_2 au mai fost descrise şi alte combinaţii cu sulful : Sn_2S_3, Sn_4S_5, mai puţin probabile.

Sulfura de staniu SnS. Se obţine direct din elemente sau prin acţiunea sulfului sau a unei sulfuri asupra unei săruri a staniului divalent. Se mai poate obţine prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluţii acide de diclorură de staniu în absenţa aerului. Sistemul staniu-sulf (fig. 290) a fost studiat de W. Biltz şi W. Macklenbourg (1909). Se prezintă ca lamele cenuşii, unsuroase, cu strălucire metalică, cristalizate în sistemul ortorombic.

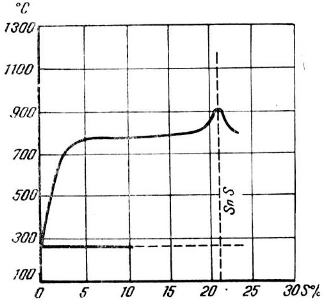


Fig. 290

În structura sulfurii de staniu ortorombice există un aranjament tetraedric cu trei atomi în vîrfurile unui tetraedru şi al patrulea vîrf ocupat de un dublet de electroni neparticipanţi. Acelaşi aranjament se găseşte în $SnCl_2$, SnSe, $SnCl_2 . 2H_2O$, $K_2SnCl_4 . H_2O$ şi $SnSO_4$. Sulfura de staniu are produsul de solubilitate 10^{-27} la 25°C şi densitatea $d = 5{,}080$. Se topeşte la 882°C şi fierbe la 1240°C. Conduce curentul electric. Este un compus stabil. Este redusă de hidrogen la 500°C la staniu metalic lichid :

$$SnS + H_2 = Sn + H_2S$$

Prin oxidare menajată, se formează oxid de staniu şi dioxid de sulf. Cu apa, la roşu se formează dioxid de staniu şi hidrogen sulfurat. Acidul clorhidric o transformă în diclorură de staniu. Acidul azotic o transformă în dioxid de staniu.

Sulfura de staniu se dizolvă în sulfuri alcaline concentrate. La cald se degajă hidrogen :

$$2SnS + K_2S = Sn + K_2SnS_3$$

$$Sn + 3K_2S + 2H_2O = K_2SnS_3 + 2K_2O + 2H_2$$

Se dizolvă în polisulfură şi se transformă în tiostanaţi. În amoniac şi baze alcaline, în prezenţa aerului, se oxidează şi se formează stanaţi şi tiostanaţi. Topită cu carbonat de sodiu şi sulf se formează tiostanat de sodiu :

$$2SnS + 2Na_2CO_3 + 5S = 2Na_2SnS_3 + SO_2 + 2CO_2$$

Disulfura de staniu SnS_2. Se obţine prin încălzirea staniului cu sulf şi clorură de amoniu. Se poate pleca de la sulfura de staniu şi clorură de amoniu sau diclorură de mercur sau diclorură de staniu şi sulf. Tratînd o soluţie clorhidrică de tetraclorură de staniu cu hidrogen sulfurat se formează disulfura de staniu

$$SnCl_4 + 2H_2S + 4H_2O = SnS_2 + 4H_3O^+ + 4Cl^-$$

Proaspăt precipitată se separă ca un dihidrat $SnS_2.2H_2O$ care la120—140°C se transformă în monohidrat.

Disulfura de staniu anhidră constă din paiete hexagonale galbene ca aurul, strălucitoare şi unsuroase la pipăit. Are densitatea $d = 4{,}5$. La încălzire îşi modifică culoarea reversibil în brun şi apoi în negru. Are proprietăţi fotoelectrice. Disulfura de staniu are o structură stratificată de tip CdI_2, în care atomii de staniu sînt înconjuraţi de şase atomi de sulf. Disulfura de staniu arde în aer :

$$SnS_2 + 3O_2 = SnO_2 + 2SO_2$$

Disulfura de staniu se dizolvă în sulfuri alcaline, formînd tiostanaţi solubili :

$$SnS_2 + S^{2-} = [SnS_3]^{2-}$$

$$SnS_2 + 2S^{2-} = [SnS_4]^{4-}$$

Acizii tari descompun tiostanaţii precipitînd disulfura de staniu. Disulfura de staniu se dizolvă în hidroxizi alcalini :

$$3SnS_2 + 6HO^- = 2[SnS_3]^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Apa oxigenată o oxidează la dioxid de staniu. Se utilizează ca pigment galben în pictură (Aurum mosaicum).

Tiostanaţii. Tiostanaţii alcalini M_2SnS_3 derivă de la acidul ipotetic H_2SnS_3 pe care W. Kuhn (1852) şi L. Stoerch (1889) au pretins că l-au obţinut. Tiostanaţii se obţin prin topirea staniului, a diclorurii de staniu sau a dioxidului de staniu cu sulf şi carbonat de sodiu. Pe cale umedă se obţin prin reacţiile date anterior.

Tiostanatul de amoniu trihidratat $(NH_4)_2SnS_3.3H_2O$ constă din cristale galbene. Se mai cunoaşte un heptahidrat.

Tiostanatul de sodiu $Na_2SnS_3.3H_2O$ se obţine topind pentasulfura de sodiu cu staniu. Cristalizează în octaedri incolori. Tetratiostanatul de sodiu $Na_4SnS_4.12H_2O$ se obţine topind sulfura de staniu cu sulfură de sodiu şi sulf.

Tiostanaţii de potasiu $K_2SnS_3.3H_2O$ şi $K_4SnS_4 \cdot 4H_2O$ se obţin prin metode analoge celor de sodiu. Se cunosc şi alţi tiostanaţi : $CaSnS_3.14H_2O$, $SrSnS_3 \cdot 12H_2O$, $BaSnS_3.8H_2O$ şi Tl_4SnS_4 obţinuţi prin dublă descompunere. După E. Jelley (1933) metatiostanaţii s-ar găsi în soluţie ca $[SnS_3(OH)_3]^{2-}$ sau $[Sn(SH)_3(OH)_3]^{2-}$ şi ortotiostanaţii ca $[SnS_4(H_2O)_2]^{4-}$ sau $[SnS_2(SH)_2(OH)_2]^{4-}$ (H. Brintzinger 1934).

Sulfatul de staniu (II) $SnSO_4$. Hidroxidul de staniu (II) proaspăt precipitat se dizolvă în acid sulfuric; la evaporarea soluţiei se separă $SnSO_4$. Acidul sulfuric 75% transformă staniul, la 140°C, în sulfat de staniu.

Sulfatul de staniu este o sare cristalină, incoloră, solubilă în apă. În soluţii diluate există ionii Sn^{2+} şi SO_4^{2-} şi molecule de $SnSO_4$. În soluţii concentrate există probabil ionii $[Sn(SO_4)_2]^{2-}$ şi $[Sn(SO_4)_3]^{4-}$ (C. A. Discher — 1953). Conductibilitatea soluţiilor în acid sulfuric scade sugerînd existenţa aciziilor : $H_4[Sn(SO_4)_3]$ şi $H_2[Sn(SO_4)_2]$.

Sulfatul de staniu se disociază la 360°C în dioxid de staniu şi dioxid de sulf. În prezenţa hidroxidului de staniu (II) sau a hidroxidului de sodiu se formează sulfat bazic hidratat. Formează compuşi de adiţie cu amoniacul $SnSO_4.xNH_3$ ($x = 4$; 5/2 ; 3/2 ; 1). Cu sulfatul de potasiu formează săruri duble : $K_2Sn_2(SO_4)_3$ şi $K_2Sn(SO_4)_2$.

Disulfatul de staniu (IV) $Sn(SO_4)_2$. Hidroxidul de staniu (IV) proaspăt precipitat se dizolvă în acid sulfuric diluat formînd o soluţie din care la evaporare se separă : $Sn(SO_4)_2.2H_2O$, ca prisme hexagonale. Tratînd tetraclorura de staniu cu un amestec de trioxid de sulf şi diclorură de sulfuril se obţine sulfatul de staniu (IV) anhidru. Se cunoaşte şi un sulfat bazic $Sn(OH)_2SO_4$.

Sărurile duble mai stabile derivă de la formula $M_2^ISn(SO_4)_3$. Cele alcaline sînt anhidre. Sarea de potasiu se obţine tratînd hidroxidul de staniu (IV) cu acid sulfuric în prezenţa sulfatului de potasiu. Sulfatul dublu de calciu şi staniu $CaSn(SO_4)_3.3H_2O$ pierde greu apa ceea ce sugerează formula $Ca[Sn(SO_4)_3(H_2O)_3]$. Se cunosc sulfaţi dubli de staniu şi rubidiu, argint, alcalino-pămîntoase, lantan, itriu, toriu, bismut, magneziu, zinc, cadmiu, mangan şi cobalt.

COMBINAȚIILE STANIULUI CU SELENUL

Selenura de staniu SnSe. Se obține direct din elemente prin încălzire peste 350°C. Hidrogenul seleniat reacționează cu soluțiile de diclorură de staniu cu formarea unui precipitat negru amorf. Selenura de staniu constă dintr-o masă cenușie-albastră cu aspect metalic. Cristalizează în sistemul ortorombic. Se topește la 960°C. Este un semiconductor. Conductibilitatea sa electrică este de 30 ori mai mare în direcția axei Z (Y. M a t u k u r a — 1953). Este insolubilă în apă.

Diselenura de staniu $SnSe_2$. Prin dizolvarea unui amestec de iod, tetraiodură de staniu și selenură de staniu în proporțiile 5 : 8 : 4, în sulfură de carbon se separă diselenura de staniu insolubilă. Se prepară, pe cale umedă, trecînd un curent de hidrogen selenat printr-o soluție de tetraclorură de staniu sau tratînd un selenostanat cu un acid. Se separă un precipitat roșu-brun de diselenură de staniu hidratată. Bazele, sulfurile și selenurile alcaline transformă diselenura de staniu în tioselenostanați sau în selenostanați solubili în apă. Se cunosc compușii $K_2SnSe_2S \cdot 3H_2O$ și $K_2SnSe_3 \cdot 3H_2O$. Se cunoaște un selenat bazic de staniu $SnOSeO_4 \cdot H_2O$.

COMBINAȚIILE STANIULUI CU AZOTUL ȘI FOSFORUL

Diclorura de staniu dizolvată în amoniac lichid reacționează cu amidura de potasiu cu formarea compusului KNSn, care cu bromura de amoniu se transformă în imidura de staniu HNSn. Aceasta se prezintă ca un precipitat amorf, brun, hidrolizabil. Prin încălzire în vid la 340°C, imidura se transformă în azotură de staniu (II) Sn_3N_2. Azotura de staniu (IV) Sn_3N_4 se obține prin pulverizarea catodică a staniului în atmosferă de azot sub presiune redusă.

Staniul sau oxidul de staniu se dizolvă în acid azotic. Prin răcirea soluției la —20°C se separă cristale incolore $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$. Dacă se lucrează cu un exces de oxid de staniu se formează un azotat bazic $Sn(NO_3)_2 \cdot SnO$. Prin acțiunea pentaoxidului de diazot asupra tetraclorurii de staniu, H. I. S c h l e s s i n g e r (1947) a obținut azotatul de staniu (IV) $Sn(NO_3)_4$. S-a obținut și un hexanitratostanat complex $Cs_2[Sn(NO_3)_6]$.

Fosfatul de staniu (II) $Sn_3(PO_4)_2$ se obține tratînd la rece o soluție 10% de fosfat diacid de sodiu cu o soluție 10% de sulfat de staniu acidulată cu puțin acid sulfuric. Este o pudră albă amorfă. Fosfatul monoacid de staniu $SnHPO_4$ se obține dizolvînd la cald staniul într-un exces de acid fosforic. La rece se separă fosfatul cristalizat. Pirofosfatul de staniu $Sn_2P_2O_7$ se obține prin deshidratarea la 350—400°C a fosfatului monoacid de staniu. Topind metafosfatul de sodiu cu dioxidul de staniu se obține pirofosfatul de staniu (IV) SnP_2O_7. În prezența unui exces de metafosfat se obține un fosfat dublu $KSn_2(PO_4)_3$. Se mai cunoaște un fosfat diacid de staniu (II) $Sn(PO_4H_2)_2$, un hipofosfit de staniu (II) $Sn(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ etc.

COMBINAȚIILE ORGANICE ALE STANIULUI

Staniul posedă patru electroni exteriori dintre care doi *s* și doi *p*. Prin excitarea unui electron *s* și hibridizarea orbitalilor puri se formează patru orbitali sp^3 dirijați după vîrfurile unui tetraedru regulat. Hibridizarea permite o acoperire mai bună a orbitalilor de legătură și o întărire a acestora. Legătura C—Sn este mai labilă decît legătura C—Si. Caracterul electropozitiv al staniului impune un caracter ionic de 15% al legăturii C—Sn în raport cu 12% pentru legătura C—Si. Distanța de legătură M—C crește la compușii MR_4 în grupă [$C(CH_3)_4$: 1,54 Å; $Si(CH_3)_4$: 1,93 Å; $Ge(CH_3)_4$: 1,98 Å; $Sn(CH_3)_4$: 2,18 Å și $Pb(CH_3)_4$: 2,29 Å]. Absența hibridizării în cazul compușilor organici ai staniului divalent face ca aceștia să fie mai puțin stabili decît cei ai staniului tetravalent.

Compușii organostanici se utilizează în industria textilă, ca fungicide, pentru a stabiliza polimerii clorurii de vinil și ca medicamente. Compușii organostanici sînt mai mult sau mai puțin toxici. Toxicitatea scade de la compuși de tipul R_3SnX la R_4Sn, R_2SnX_2 și $RSnX_3$.

Se cunosc produși de substituție ai tetrahidrurii de staniu SnH_xR_{4-x}, compuși tetrasubstituiți R_4Sn aromatici sau alifatici, compuși organo halogenați ai staniului $SnR_{4-x}X_x$, oxizi sau hidroxizi organostanici, polistanani Sn_xR_{3x+2}, derivați ai staniului divalent SnR_2 etc.

Hidruri organostanice. W. V. Sessions și C. A. Krauss au obținut în 1925 compuși de tipul R_3SnH, R. F. Chamber și P. C. Scherer (1926) compuși de tipul R_2SnH_2 și H. I. Schlessinger (1947) compuși de tipul $RSnH_3$.

Prin tratarea difenil-staniului cu fenil-litiu în eter:

$$LiC_6H_5 + Sn(C_6H_5)_2 = LiSn(C_6H_5)_3$$

se obține $Li[Sn(C_6H_5)_3] \cdot (C_2H_5)_2O$ galben pal care în amoniac suferă o reacție de dublu schimb cu clorura de amoniu. Compusul $NH_4Sn(C_6H_5)_3$ pierde apoi o moleculă de amoniac rezultînd $HSn(C_6H_5)_3$.

Prin tratarea compușilor staniului divalent cu sodiul, în amoniac lichid, și apoi cu clorură de amoniu se obțin compuși de tip H_2SnR_2:

$$R_2Sn + 2Na = R_2SnNa_2$$

$$R_2SnNa_2 + 2NH_4Br = 2NaBr + R_2Sn(NH_4)_2 = 2NaBr + 2NH_3 + R_2SnH_2$$

Compușii din această clasă sînt lichide cu puncte de fierbere ce cresc pe măsura creșterii masei moleculare. Acești compuși se descompun termic și reacționează ușor cu oxigenul din aer:

$$2R_3SnH + 1/2O_2 = H_2O + R_3Sn\text{-}SnR_3$$

Acidul clorhidric concentrat și sodiul reacționează cu degajare de hidrogen:

$$R_3SnH + HCl = R_3SnCl + H_2$$

Compuși organostanici tetrasubstituiți SnR_4. Se obțin prin tratarea tetraclorurii de staniu cu un compus organomagnezian în soluție eterică (E. Krause și colab. — 1920):

$$SnCl_4 + 4RMgX = 4MgXCl + SnR_4$$

H. Gilman și colab. (1949—1953) au tratat staniul trifenil-litiul cu iodură de fenil:

$$Li[Sn(C_6H_5)_3] + C_6H_5I = LiI + Sn(C_6H_5)_4$$

Compușii alifatici sînt lichide incolore cu miros eterat. Acești compuși au structură tetraedrică cu distanța Sn—C egală cu 2,17 Å, în acord cu cea așteptată pentru o legătură covalentă simplă.

Compușii aromatici sînt toți solizi, mai puțin solubili decît cei alifatici, totuși se dizolvă în cloroform și benzen la cald. Compușii $Si(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$, $Pb(C_6H_5)_4$ au volume moleculare aproape identice, deoarece și razele covalente ale elementelor Si, Sn, Pb diferă puțin. Aceștia sînt compuși izomorfi. Punctele lor de topire aproape identice reduc aproape la zero domeniile de inomogenitate.

Prin tratarea compușilor halogenoorganostanici cu compuși organometalici ai zincului sau magneziului se obțin compuși cu radicali diferiți:

$$(C_2H_5)_2SnI_2 + Zn(CH_3)_2 = ZnI_2 + Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$$

Se poate elimina ușor un radical din acești compuși tratîndu-i cu iod:

$$Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2 + I_2 = CH_3I + Sn(CH_3)(C_2H_5)_2I$$

Compusul iodurat se poate trata cu un organometalic, ca mai sus, spre a diversifica radicalii organici substituiți.

Pentru compușii aromatici se poate înlocui un radical cu un halogen prin reacția cu diclorură de mercur (E. Krause și M. Schmitz — 1919):

$$(C_6H_5)_3SnC_6H_5 + HgCl_2 = C_6H_5HgCl + (C_6H_5)_2Sn(C_6H_5)Cl$$

Clorul poate fi înlocuit prin alt radical. Difenil-staniul se poate trata cu fenil-litiul:

$$Sn(C_6H_5)_2 + C_6H_5Li = Li[Sn(C_6H_5)_3]$$

care cu o halogenură organică permite substituția litiului cu un alt radical:

$$RX + Li\,Sn(C_6H_5)_3 = LiX + Sn(C_6H_5)_3R$$

Compușii organostanici tetrasubstituiți cu radicali alifatici mai mult sau mai puțin diferiți sînt toți lichide pe cînd cei cu radicali aromatici sînt toți solide.

Halogenii și tetraiodura de staniu reacționează cu compușii organostanici alifatici:

$$SnR_4 + X_2 = SnR_3X + RX$$

$$Sn(CH_3)_4 + SnI_4 = (CH_3)_3SnI + CH_3SnI_3$$

Compuși halogenoorganostanici. Compușii fluorurați se prepară prin acțiunea fluorurii de potasiu asupra unui derivat halogenat din aceeași serie, în alcool, la 95°C :

$$R_3SnCl + KF = R_3SnF + KCl$$

În cazul iodului, cu compușii organo-stanici aromatici, are loc reacția :

$$SnR_4 + I_2 = R_3SnI + RI$$

Pentru brom și iod, reacția de mai sus se execută cel mai bine în soluție de cloroform, tetraclorură de carbon sau piridină, la temperatură joasă.

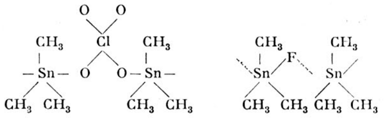
K. A. Kotscheschkov (1933) a propus pentru derivații alifatici să se plece de la un amestec de tetrahalogenură și derivat organostanic :

$$3SnR_4 + SnX_4 = 4R_3SnX$$

Toți acești compuși sînt lichide sau solide la temperatura obișnuită, ușor solubile în eter, cloroform, benzen. Compușii monohalogenați sînt cu atît mai reactivi cu cît halogenul este mai greu. Cei alifatici sînt mai reactivi decît cei aromatici. Bazele puternice îi transformă în hidroxizi :

$$(CH_3)_3SnX + MOH = MX + (CH_3)_3Sn(OH)$$

Compușii de tipul R_3SnX formează aducți 1 : 1 cu baze Lewis. Aceștia sînt aparent molecule pentacoordinate, care constau din molecule trigonal bipiramidale (N. A. Matwiyoff și R. S. Drago — 1964). Grupele metil se găsesc într-un plan ecuatorial. În locul halogenului X = Cl, Br, I, pot intra alți ioni ClO_4^-, F^-, CO_3^{2-}, BF_4^-, NO_3^-, AsF_6^-. Anionii pot fi legați în punte sau chelați :



În compusul cu fluorul, legăturile Sn—F—Sn nu sînt echidistante și nu sînt liniare. Lanțurile sînt legate prin forțe van der Waals (H. C. Clark, R. J. O'Brien și J. Trotter — 1964).

Compușii difluorurați se obțin prin reacția unui compus organo-stanic dihalogenat cu fluorura de potasiu în soluție alcoolică :

$$R_2SnX_2 + 2KF = R_2SnF_2 + 2FX$$

Sînt toți solizi, solubili în apă și alcool etilic. Compușii de acest tip cu clorul, bromul și iodul se obțin prin reacțiile :

$$2RX + Sn = R_2SnX_2$$

$$SnR_2 + X_2 = R_2SnX_2$$

Compuşii aromatici se obţin prin acţiunea unui compus organomercuric asupra tetrahalogenurilor de staniu :

$$SnX_4 + HgR_2 = R_2SnX_2 + HgX_2$$

Toţi derivaţii dicloruraţi, dibromuraţi şi diioduraţi sînt substanţe solide, solubile în dizolvanţi organici.

Din seria $RSnX_3$ se cunosc derivaţi cu clorul, bromul şi iodul. Se pot obţine pe baza reacţiilor :

$$RSnO(OH) + 2PCl_5 = RSnCl_3 + 2POCl_3 + HCl$$

$$3SnI_4 + Sn(CH_3)_4 = 4CH_3SnI_3$$

Distanţa halogen-staniu scade în compuşii R_3SnX, R_2SnX_2, $RSnX_3$, SnX_4 pe măsură ce se aglomerează halogenii în moleculă (tabelul 133)

Tabelul 133. **Distanţa Sn—X**

Compusul	Distanţa Sn — Cl Å	Compusul	Distanţa Sn — Br Å	Compusul	Distanţa Sn — I Å
$(CH_3)_3SnCl$	2,37	$(CH_3)_3SnBr$	2,49	$(CH_3)_3SnI$	2,72
$(CH_3)_2SnCl_2$	2,34	$(CH_3)_2SnBr_2$	2,48	$(CH_3)_2SnI_2$	2,69
CH_3SnCl_3	2,32	CH_3SnBr_3	2,45	CH_3SnI_3	2,68
$SnCl_4$	2,30	$SnBr_4$	2,44	SnI_4	2,64

(H. A. Skinner şi L. E. Sutton — 1944). În acelaşi sens scade caracterul ionic şi creşte cel covalent. Compuşii fluoruraţi au puncte de topire mai mari decît ceilalţi derivaţi halogenaţi, sînt mai puţin volatili, se dizolvă în apă, alcool şi acid acetic şi sînt insolubili în hidruri de carbon.

Compuşi ai staniului divalent SnR_2. E. Frankland (1853, 1859, 1879) i-a obţinut reducînd cu zinc, diclorura de dietil-staniu sau realizînd o reacţie de dublu schimb :

$$(C_2H_5)_2SnCl_2 + Zn = ZnCl_2 + (C_2H_5)_2Sn$$

$$Zn(C_2H_5)_2 + SnCl_2 = ZnCl_2 + Sn(C_2H_5)_2$$

Aceşti compuşi sînt puţin stabili. Se dismută uşor conform reacţiei :

$$3SnR_2 = Sn + R_3Sn - SnR_3$$

Compuşii alifatici sînt lichide uleioase care nu distilă ; cei aromatici sînt pulberi. Cei alifatici, mai ales, îşi intensifică culoarea cu timpul ceea ce corespunde unei polimerizări. Polimerul $[Sn(CH_3)_2]_n$ se formează prin reacţia sodiului dizolvat în amoniac lichid cu $Sn(CH_3)_2Cl_2$ (T. L. Brown şi G. L. Morgan — 1963). Hexamerul $[(C_6H_5)_2Sn]_6$ ciclic posedă legături Sn—Sn ca şi în staniul cenuşiu (D. H. Olson şi R. E. Rundle — 1963). Polimerul $[Sn(CH_3)_2]_n$ reacţionează cu sodiul în amoniac lichid

şi se depolimerizează formînd $Na_2Sn(CH_3)_2$ care reacţionează cu un compus dihalogenat :

$$(CH_3)_2SnBr_2 + Na_2Sn(CH_3)_2 = 2NaBr + (CH_3)_2Sn = Sn(CH_3)_2$$

PLUMBUL

Simbol : Pb ; $Z = 82$ Masă atomică : 207,19

Plumbul se cunoaşte din antichitate. A fost utilizat cu circa 3000 ani înaintea erei noastre. În perioada preromană se exploata în Asia Mică, între Marea Roşie şi Nil, în Spania, Italia, Macedonia şi Tracia. În timpul Imperiului Roman se utiliza la canalizare şi pentru ornamente. Abia în sec. XVI s-a egalat producţia Imperiului Roman. Prima producătoare a fost Spania în secolul trecut apoi Statele Unite. În ţara noastră se găseşte la Baia Sprie, Capnic, Săcărîmb, Oraviţa şi Băiţa Bihorului.

Stare naturală. Conţinutul scoarţei este de circa $16 \cdot 10^{-6}$ grame pe gram. Este unul dintre metalele cele mai răspîndite. Este mai rar decît Cu, Ni, Zn şi mai frecvent decît Cd şi Ag.

Plumbul se găseşte în circa 170 minerale mai ales sulfuri, arseno sau antimonosulfuri, halogenuri, oxihalogenuri, oxizi, carbonaţi şi silicaţi. Cele mai importante sînt : anglezitul $PbSO_4$, cerussitul $PbCO_3$, pyromorfitul $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$, mimetezitul $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$, krokoitul $PbCrO_4$, wulfenitul $PbMoO_4$, stolzitul $PbWO_4$, leadhillitul $3PbCO_3 \cdot PbSO_4$, lanarkitul $PbO \cdot PbSO_4$, scheelitul $(Ca, Pb)WO_4$ etc. Pyromorfitul, mimetezitul şi vanadinitul sînt izotipe cu apatita. Oxizii PbO (litarga şi massicotul), Pb_3O_4 (miniul) şi PbO_2 (plattneritul izotip cu rutilul) sînt rari. Numai două minerale sînt utilizabile la extracţie : galena PbS şi cerusita $PbCO_3$. Galena conţine şi alte sulfuri : AgS, ZnS, FeS etc. Filoanele de galenă rezultă din umplerea deplasărilor tectonice cu soluţii hidrotermale. Cerusita provine în general din oxidarea galenei.

Metalurgia plumbului. Minereurile de plumb se îmbogăţesc prin trei procedee : flotaţie, gravimetrie şi diferenţă de densitate, în funcţie de materia primă. Pentru minereuri bogate în galenă se concasează minereul şi se concentrează prin gravimetrie în bacuri cu piston. Cînd minereul conţine gangă cu densitate mare, minereul este concasat şi împrăştiat într-un mediu umed. Dacă conţine oxizi se adaugă sulfură de sodiu care provoacă o sulfurare superficială şi grăunţele cu galenă flotează. Minereul în suspensie în apă este condus în celule de flotare unde se insuflă bule de aer la care se ataşează numai particulele de minereu de plumb. Adiţia de ulei de pin favorizează formarea unei spume. Se adaugă colectori, ca xantaţi care îmbunătăţesc proprietăţile de fixare a minereului pe bule (S. V. Bessonov — 1954). De obicei se aplică o flotaţie diferenţială. Colectorii actuali acţionează asupra tuturor sulfurilor. De aceea se adaugă depresori. Cianura de sodiu împiedică flotarea blendei, oxidul de calciu suprimă flotarea piritei FeS_2.

Pentru extragerea plumbului s-ar putea disocia termic galena :

$$2PbS \rightleftarrows 2Pb + S_2$$

însă reacţia are loc la 2000°C cu mare consum de energie. S-ar putea deplasa sulful cu un element ieftin şi afinitate mare pentru sulf (de exemplu fier) :

$$PbS + M \rightleftarrows MS + Pb$$

însă şi în acest caz reacţia are loc la 1200°C şi se formează o mată ce conţine cupru, arsen, antimoniu şi mult plumb care se pierde.

Procedeul de desulfurare şi reducere. Într-un cuptor de prăjire galena este transformată în oxid de plumb :

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2 \qquad \Delta H = -206 \text{ kcal}$$

Produşii de reacţie dau începînd de la 450°C sulfat de plumb :

$$2PbO + 2SO_2 + O_2 = 2PbSO_4 \qquad \Delta H = -183 \text{ kcal}$$

Reglarea condiţiilor de desulfurare permite realizarea unor reacţii între sulfura de plumb, sulfatul şi oxidul de plumb cu formare de plumb şi oxid de plumb. Plumbul care rezultă poate trece, prin reacţie cu oxigenul, în oxid de plumb. Materialului care urmează a fi desulfurat se tratează cu fondanţi calcaroşi, silicioşi şi feroşi :

$$PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_2 + 1/2O_2$$

Materialul obţinut se topeşte într-un cuptor cu cuvă şi este supus acţiunii reducătoare a carbonului şi oxidului de carbon :

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2$$

$$PbSiO_3 + CO + CaO = Pb + CaSiO_3 + CO_2$$

Reacţia are loc la circa 900°C. Se formează plumb topit, o mată ($d = 6$) cu sulfuri de Cu, Fe, Zn şi plumb microcristalin, un speiss ($d = 7{,}5$) ce conţine sulfuri de arsen şi fier şi sguri ($d = 4$) ce conţin silicat de fier care se separă, după densitate, de plumb ($d = 11$).

Procedeul de desulfurare şi reacţie. Într-un furnal reacţionează galena cu oxigenul şi carbonul la 900°C :

$$3PbS + 9/2O_2 = 3PbO + 3SO_2$$

$$2PbO + 2SO_2 + O_2 = 2PbSO_4$$

$$2PbSO_4 + 2PbS = 4Pb + 4SO_2$$

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$

Acest procedeu este indicat pentru minereuri bogate în plumb.

Procedeul hidrometalurgic. Acesta constă în trecerea minereului în compuşi solubili şi extragerea lor într-un dizolvant.

Prin prăjirea minereurilor fără zinc la 400—500°C se formează sulfat de plumb sau prin prăjire clorurantă se formează diclorură de plumb:

$$PbS + 2NaCl + 2O_2 = PbCl_2 + Na_2SO_4$$

O soluţie saturată, fierbinte, de clorură de sodiu poate extrage diclorura şi sulfatul de plumb. Prin răcirea soluţiei se separă diclorura şi sulfatul de plumb.

Rafinarea plumbului. Impurităţile din plumbul brut (Ag, Cu, Zn, As, Sn, S, Sb) se pot elimina, în afară de argint, prin topirea plumbului şi injectarea unui curent de aer şi vapori de apă. În sgură se separă oxizii acestor elemente şi circa 10—15% Pb. Metalele preţioase (Ag, Au) se elimină prin zincaj (W i n t e r — 1928). Argintul şi aurul sînt mult mai solubili în zinc topit decît în plumb topit. Zincul (1—2%) se adaugă la plumbul brut topit şi se agită. Zincul în care se dizolvă aurul şi argintul se adună la partea superioară după agitare. Prin distilare în retorte se separă zincul de metalele preţioase (L. F a g n a n i — 1954).

Obţinerea plumbului ultrapur. Se poate face o rafinare electrolitică a plumbului. Soluţia acidă constă după B e t t s (1901—1902) din fluorosilicat de plumb şi acid fluorosilicic la care se adaugă gelatină şi alte substanţe coloide organice pentru asigurarea compactităţii. R. P i o n t e l l i şi L. F a g n a n i (1952) recomandă o baie de acid sulfuric şi sulfamat de plumb. Se adaugă soluţiei, anilină, fenol sau rezorcinol. Se obţine un depozit catodic de plumb compact. Arsenul, antimoniul, bismutul şi cuprul formează un nămol anodic din care se obţin, prin prăjire, un aliaj argint-aur şi oxizii celorlalţi componenţi.

Proprietăţi fizice. Plumbul pur este un metal alb argintiu. La aer devine repede cenuşiu. Plumbul cristalizează în cuburi cu feţe centrate (a = 4,94 Å). Cu toate anomaliile unor proprietăţi, cu variaţia temperaturii nu s-a putut pune în evidenţă altă formă cristalină. Spectrele de raze X indică numai forma cubică. A fost obţinut ca octaedri prin răcirea plumbului lichid şi sub formă de cristale arborescente (arborele lui Saturn). Prezenţa silicei coloidale în topitură favorizează formarea arborescenţei. Prin descărcări electrice între electrozi de plumb într-un dizolvant se obţine plumb coloidal, puţin stabil.

Plumbul are densitatea d = 11,3415 g/cm^3. Se topeşte la 327,43°C şi fierbe la 1613°C. Conductibilitatea electrică este la 18°C, 4,80. $10^4\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ însă impurităţile în mod sigur joacă un mare rol în aceste măsurători. Plumbul devine supraconductibil la 7,5°K. Topirea plumbului este însoţită de o creştere de volum de 3,27%. Plumbul are o mare aptitudine de a se deforma plastic şi de a curge datorită structurii sale de metal cubic cu feţe centrate şi punctului său de topire scăzut. El recristalizează începînd de la temperatura obişnuită şi este foarte sensibil la impurităţi care îi influenţează proprietăţile mecanice.

În consecinţă, proprietăţile variază în cursul tratamentelor mecanice şi termice. Baterea la rece a plumbului este fără importanţă deoarece el

recristalizează în timpul deformărilor plastice. Plumbul este un metal maleabil şi uşor de prelucrat. Trefilarea sa se face uşor pentru fire groase. Nu poate fi tras în fire subţiri deoarece în timpul baterii la rece el nu îşi măreşte duritatea din cauza recristalizării.

Potenţialul de electrod al plumbului este —0,126 V ceea ce îl apropie de metalele nobile, deci nu este corodabil. Formarea unor compuşi insolubili la suprafaţă îi conferă o pătură protectoare. De uniformitatea, stabilitatea, compactitatea şi aderenţa acestei pături depinde coroziunea sa. Compoziţia păturii protectoare s-a studiat în soluţiile unui număr mare de săruri.

Plumbul pur „plumbul moale" rezistă la agenţii chimici. Plumbul formează aliaje. Aliajul Pb 90% — Sb 10%, numit „plumb tare", se utilizează pentru literele de tipar, ventile şi pompe. Sistemul Pb—Sb formează un eutectic la 13% Sb. Nu se formează compuşi. Aliajul Pb—Sn se utilizează în sudură deoarece este uşor fuzibil. Aliajul Pb (81%), Sb (13%), Sn (5%) şi Cu (1%) serveşte la fabricarea lagărelor datorită proprietăţilor sale de a rezista la frecări. Alicele de plumb se obţin dintr-un aliaj cu 0,3% arsen, prin picurarea topiturii de la înălţime mare în apă. Aliajul ternar Pb—Sn—Bi conţine un eutectic Pb (25%), Sn (25%), Bi (50%) (aliajul Darcet) care se topeşte la 90°C (fig. 291). Aliajul Wood este un aliaj cuaternar ce conţine Pb (25%), Sn (12,5%) Bi, (50%) şi Cd (12%) care se topeşte la 76°C.

Proprietăţi chimice. Plumbul poate pierde doi sau patru electroni de unde valenţele 2+ şi 4+ (J. Faucherre — 1953). Ionii Pb^{2+} sînt cei mai stabili. În Pb_3O_4 miniu, se găsesc ioni Pb^{2+} şi Pb^{4+}. În oxidul Pb_2O_3, nestoechiometric, s-ar putea înţelege nestoechiometria fie prin variaţia raportului Pb^{2+}/Pb^{4+} fie prin existenţa electronilor liberi. Abaterea de la stoechiometrie a dioxidului de plumb PbO_2 se înţelege admiţînd fie ioni Pb^{2+} fie electroni semiliberi. Plumbul tetravalent există în ioni PbO_3^{2-}, în $Pb(C_2H_5)_4$, în combinaţii complexe ca $K_2[PbCl_6]$ în care este vorba de legături covalente ale plumbului. Plumbul se combină cu hidrogenul numai în condiţii speciale. Reacţionează cu halogenii cu atît mai lent cu cît mai mare este masa atomică a acestora.

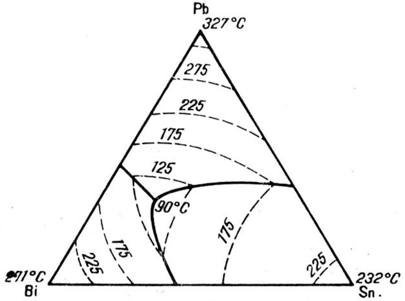


Fig. 291

Plumbul se oxidează la temperatura obişnuită acoperindu-se cu o pătură de oxizi. Se formează PbO şi miniu Pb_3O_4. Prin topire, plumbul reacţionează cu sulful, selenul şi telurul cu formare de PbS, PbSe, PbTe. Vaporii de apă între 950—1000°C oxidează plumbul în mod reversibil:

$$Pb + H_2O \rightleftarrows PbO + H_2 \qquad \Delta H = 4,86 \text{ kcal}$$

În prezenţa oxigenului pe suprafaţa plumbului se formează puţin dioxid de plumb. Apa de băut care conţine carbonaţi acizi şi sulfaţi, formează un strat de carbonat şi sulfat de plumb la suprafaţă care împiedică dizolvarea plumbului în continuare.

Acizii halogenaţi, acidul sulfuric diluat, acidul azotic concentrat atacă foarte greu plumbul. Acidul azotic diluat şi acidul fosforic concentrat atacă mai uşor plumbul. Chiar acizii slabi dizolvă plumbul cînd rezultă combinaţii solubile. Hidroxizii alcalini atacă uşor plumbul cu formare de plumbaţi (II) alcalini:

$$Pb + 4OH^- - 2\,e \rightleftarrows PbO_2^{2-} + 2H_2O \quad E^\circ = -0,60 \text{ V la } pH = 14$$

Apa oxigenată se descompune în contact cu plumbul metalic.

Proprietăţi fiziologice. Atît plumbul cît şi compuşii săi sînt toţi toxici pentru oameni şi animale. Doza periculoasă pentru omul adult este cuprinsă între 30 şi 60 g de acetat de plumb. Intoxicaţiile lente care provoacă tulburări grave cu plumb poartă numele de saturnism. Saturnismul provoacă avorturi în 66% din cazuri, mortalitate infantilă în 73%, degenerescenţă şi predispoziţie la tuberculoză. Saturnismul se manifestă prin depuneri de sulfură de plumb pe dinţi, tatuarea feţei interioare, a obrajilor, anemie precoce, gută, colici, dureri în abdomen, vomitări, hipertensiune, astenie etc. (W. Reinl — 1955). Intoxicaţiile au loc cu tetraetil-plumbul care se adaugă la benzină, ca antidetonant în metalurgia plumbului, în industria acumulatorilor, în industria cauciucului unde se utilizează litarga PbO etc.

Recunoaştere şi determinare. Cel mai sensibil reactiv este ditizona cu care se pot recunoaşte 0,05 p.p.m. Calitativ poate fi precipiat ca $PbCrO_4$ de culoare galbenă sau ca PbI_2 de culoare galbenă. Cele mai greu solubile combinaţii ale plumbului sînt $Pb(OH)_4$ cu produs de solubilitate $3,3 \cdot 10^{-65.5}$ la 25°C şi PbS cu produs de solubilitate $4,2 \cdot 10^{-28}$ la 18°C. Se poate precipita ca sulfat de plumb, ca cromat de plumb, ca picrolonat de plumb. Dintre metodele fizico-chimice, metoda polarografică este foarte sensibilă (I. B Mizeckaja — 1949).

Întrebuinţări. Cantităţi mari de plumb se utilizează ca miniu în industria vopselelor şi ca litargă în industria cauciucului. În al doilea rînd se utilizează ca mantale pentru cabluri şi ca tetraetil-plumb care datorită proprietăţilor lui antidetonante se adaugă la benzine. Se utilizează de asemenea în industria acumulatorilor, la fabricarea alicelor, a ţevilor de plumb, a tablei de plumb. Plumbul se mai utilizează ca aliaj de sudură şi alte aliaje. Insolubilitatea plumbului în acid sulfuric este de mare importanţă pentru construcţia de aparate chimice.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU HIDROGENUL

F. P a n e t h și E. R a b i n o w i t s c h (1925) au obținut cantități mici de PbH_4 prin acțiunea unui acid asupra aliajului de Pb—Mg. Hidrura degajată se poate condensa cu aer lichid și se poate descompune termic pentru a da o oglindă de plumb.

Dacă plumbul conține un izotop radioactiv, toriu B, depozitul invizibil depus pe tub este radioactiv.

B. F o r e s t i și L. M a s c a r e t t i (1930) au obținut dihidrura de plumb PbH_2 prin descărcări electrice între electrozi de plumb în atmosferă de hidrogen. W. W. W a s t o n (1938) a identificat hidrura de plumb PbH prin spectrul său obținut într-un arc cu electrozi de plumb în atmosferă de hidrogen sub presiune. În ambele cazuri este vorba de o reacție a hidrogenului atomic cu plumbul.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU HALOGENII

Se cunosc halogenuri simple de tipul PbX_2 (X = F, Cl, Br, I) și PbX_4 (F, Cl) (tabelul 134). Se cunosc săruri complexe de tipul M_2 $[PbCl_6]$ și o serie de halogenuri mixte.

Tabelul 134. **Proprietățile fizice ale dihalogenurilor de plumb**

Proprietatea	PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2
Culoarea	albă	albă	albă	galbenă
Sistemul cristalin	— rombic — cubic	ortorombic	ortorombic	hexagonal
Punctul de topire, °C	820—850	500	—370	400
Punctul de fierbere, °C	1300	950	910	950
Solubilitatea în apă la 20 °C, %	0,06	1	0,8	0,06
Densitatea, g/cm³	8,24	5,9	6,66	6,16

F l u o r u r i d e p l u m b. Difluorura de plumb PbF_2. A fost preparată de H. M o i s s a n (1900) prin acțiunea fluorului asupra metalului.

Procedeul cel mai comod constă în a ataca hidroxidul de plumb (II) sau carbonatul de plumb cu acid fluorhidric și evaporînd excesul de acid.

Difluorura cristalizează în două forme polimorfe : forma α ortorombică și forma β cubică de tip fluorină, stabilă peste punctul de transformare 450°C. Densitatea formei α determinată cu raze X este $d_{18°} = 8,4759$ și a formei β este $d_{18°} = 7,6588$. Transformarea formei α în β are loc cu creștere de volum de 8,3%. Se topește la 820°C.

Difluorura de plumb este foarte puțin solubilă în apă și nu hidrolizează. Încălzită la roșu este redusă de hidrogen, conform reacției :

$$PbF_2 + H_2 = Pb + 2HF$$

Tetrafluorura de plumb PbF_4. Tetrafluorura de plumb a fost preparată de H. von Wartenberg (1940) în stare solidă prin acțiunea fluorului diluat cu dioxid de carbon asupra difluorurii de plumb la 300°C. F. C. Mathers (1920) a obținut-o prin acțiunea acidului fluorhidric aproape anhidru asupra dioxidului de plumb proaspăt preparat din hidroliza acetatului de plumb tetravalent. Expusă la aer devine brună și hidrolizează ușor, formînd dioxid :

$$PbF_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HF$$

Fluoroplumbații sînt mai stabili. Se cunosc tipurile : $M_3H[PbF_8]$ (M = K, NH_4); $M_2[PbF_6]$ (M = Na, Rb, Cs); $M_3[PbF_7]$ (M = K) și $M[PbF_4]$ (M = NH_4).

B. Brauner (1894) a obținut K_3HPbF_8 care pierde o moleculă de acid fluorhidric la 250°C pentru a da K_3PbF_7.

Tratînd o soluție de tetrafluorură de plumb în acid fluorhidric cu carbonat de rubidiu sau cesiu se obțin sărurile $Rb_2[PbF_6]$, $Cs_2[PbF_6]$.

Cloruri de plumb. Diclorura de plumb $PbCl_2$. Apare în fumerolele vulcanice sub numele de cotunit. Se poate obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra oxidului de plumb, carbonatului sau altei sări. Clorul acționează asupra oxidului sau sulfurii pentru a da diclorură de

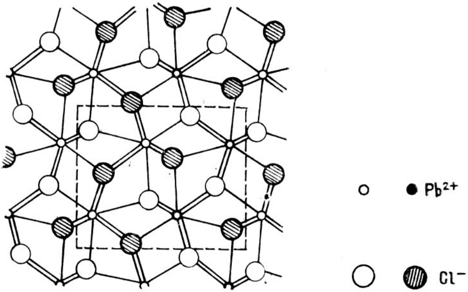


Fig. 292

plumb. Este o substanță albă cu densitatea $d_{25°} = 5,885\ g/cm^3$ care cristalizează în sistemul ortorombic.

Diclorura de plumb are o structură ionică (H. Braekken — 1932). Atomii de plumb sînt înconjurați de 9 ioni de clor dintre care șase în vîrfurile unei prisme trigonale și ceilalți trei în centrul fețelor prismei. O proiec-

ție a structurii cristalului de $PbCl_2$ pe planul (100) se vede în fig. 292. Se topește la 500—501°C și fierbe la 954°C. Conduce foarte slab curentul electric. Solubilitatea în apă a diclorurii de plumb este de 1,0841 g la 100 g apă și 25°C. La cald este mai solubilă. Diclorura de plumb se volatilizează fără descompunere la încălzire. Este redusă de hidrogen, Ca, Mg, Al, Mn la metal:

$$PbCl_2 + H_2 \rightleftarrows Pb + 2HCl$$

Cu alte metale Cd, Sn, Tl, dă naștere unor echilibre:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$$

În soluție diclorura de plumb se disociază în trepte:

$$PbCl_2 \rightleftarrows PbCl^+ + Cl^-$$

$$PbCl^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + Cl^-$$

Un exces de acid clorhidric sau cloruri solubile determină formarea unor ioni complecși:

$$PbCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_4^{2-}$$

$$PbCl_2 + 3Cl^- \rightleftarrows PbCl_5^{2-}$$

Se cunosc săruri complexe care derivă de la acești anioni: K_2PbCl_4 și Tl_3PbCl_5.

S-a preparat un compus de adiție $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$ care prin reducere cu hidrogen la 600—800°C formează fosfor (J. C. Hutter — 1953). Cu oxidul de plumb formează oxihalogenuri $PbX \cdot xPbO (x = 1, 2, 4)$.

Tetraclorura de plumb $PbCl_4$. A fost semnalată de E. Millon în 1842 în reacția dintre dioxidul de plumb și acid clorhidric concentrat și răcit. W. F. Postnikov și A. I. Speranskii (1940) au tratat o soluție clorhidrică 37,25% de diclorură de plumb cu clor la 0°C:

$$PbCl_2 + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_4 \quad \Delta H = -78{,}85 \text{ kcal/mol}$$

A. Chrétien și G. Varga (1936) au preparat-o din clorură de acetil și dioxid de plumb în tetraclorură de carbon, la temperatură joasă:

$$PbO_2 + 4CH_3COCl = PbCl_4 + 2(CH_3CO)_2O$$

Tetraclorura de plumb poate fi precipitată din soluție ca cloroplumbat de piridină, care prin tratare cu acid sulfuric pune în libertate $PbCl_4$. Este stabilă în prezența acidului sulfuric și între −8°C și +5°C. Descompunerea poate deveni explozivă. Se solidifică la −15°C. Densitatea sa este $d_{0°} = 3{,}18$ g/cm³. Conductibilitatea electrică este foarte mică (sub $6 \cdot 10^{-7}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). Apa o descompune în dioxid de plumb:

$$PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$$

Cu acidul clorhidric formează la rece un compus galben, cristalin care este probabil acidul hexacloroplumbic. Tetraclorura de plumb adiţionează unele substanţe: $PbCl_4 \cdot 2NH_3$, $PbCl_4 \cdot 4NH_3$, $PbCl_4 \cdot 2NOCl$.

Acidul hexacloroplumbic $H_2[PbCl_6]$. A fost obţinut de K. Elbs (1902) prin electroliza acidului clorhidric cu anodă de plumb. Prin dizolvarea dioxidului de plumb în acid clorhidric sau prin acţiunea clorului asupra unei soluţii clorhidrice de diclorură de plumb se obţine acid hexacloroplumbic:

$$PbO_2 + 6Cl^- + 4H^+ = [PbCl_6]^{2-} + 2H_2O$$

Sărurile acidului hexacloroplumbic $M^I_2[PbCl_6]$ se obţin prin tratarea soluţiei de acid hexacloroplumbic cu halogenuri. Se cunosc sărurile $M^I_2[PbCl_6]$ (M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4). Hexacloroplumbaţii alcalini sînt izomorfi cu hexaclorostanaţii şi hexacloroplatinaţii alcalini. Aceste săruri sînt în general anhidre. Ele hidrolizează în apă dînd dioxid de plumb. Se descompun peste 100°C.

Hexacloroplumbatul de amoniu a fost obţinut de A. Seyewetz şi H. Tatu (1926) prin acţiunea acidului azotic asupra unui amestec de diclorură de plumb şi clorură de amoniu în acid clorhidric. Constă din cristale octaedrice, galbene care se descompun la 120°C. Are acţiune clorurantă şi oxidantă asupra substanţelor organice.

Dibromura de plumb $PbBr_2$. A fost obţinută de A. Ditte (1881) prin acţiunea acidului bromhidric sau a unei bromuri alcaline asupra unei săruri solubile de plumb (cu excepţia acetatului) sau prin acţiunea acidului bromhidric asupra oxidului PbO sau carbonatului de plumb. Cristalizează în sistemul ortorombic. Dibromura de plumb posedă o structură asemănătoare diclorurii de plumb. Se topeşte la 373°C şi fierbe la 921°C. Are densitatea $d_{25^\circ} = 6{,}669$. Conductibilitatea electrică arată că este un compus ionic. Solubilitatea în apă este 0,9744 g/100 g la 25°C. În soluţie se disociază în trepte. Se cunoaşte un trihidrat $PbBr_2 \cdot 3H_2O$. Dibromura de plumb este redusă de hidrogen şi de staniu la plumb:

$$PbBr_2 + H_2 \rightleftarrows Pb + 2HBr$$

Clorul şi acidul clorhidric, la cald, deplasează bromul. Prin acţiunea bromului asupra unei soluţii de dibromură de plumb şi bromură de potasiu se obţine hexabromoplumbatul de potasiu $K_2[PbBr_6]$.

Faptul că nu se cunosc $PbBr_4$ şi PbI_4 se poate explica prin incapacitatea Br_2 şi I_2 de a oxida plumbul divalent la plumb tetravalent sau prin puterea reducătoare a Br^- şi I^- ceea ce reprezintă acelaşi lucru.

Diiodura de plumb PbI_2. Se prepară prin acţiunea acidului iodhidric sau a unei ioduri solubile asupra unei săruri solubile de plumb. Diiodura de plumb cristalizează în sistemul hexagonal. Formează o reţea stratificată de tipul CdI_2 sau $Cd(OH)_2$. Există două forme. Forma (I) conţine o moleculă PbI_2 pe celula elementară şi forma (II) conţine trei molecule

PbI_2 pe celula elementară. Prin încălzire devine roşie brună şi prin răcire revine la culoarea sa galbenă. Constă din paiete galben-auriu în acord cu structura sa stratificată. Se topeşte la 403°C şi fierbe între 860—950°C. Are densitatea $d = 6{,}22$ g/cm³. Conduce slab curentul electric ceea ce a fost pus pe seama structurii stratificate. Este solubilă în apă caldă (1,755 g/100 g la 55° şi 0,442 g/100 g la 0°C) şi se disociază în ioni. Este redusă de hidrogen :

$$PbI_2 + H_2 \rightleftarrows Pb + 2HI$$

Cu acidul clorhidric cald şi concentrat se formează PbClI. Reacţionează cu tetrasulfura de tetraazot S_4N_4 şi formează $Pb(NS)_2$ în care există legături Pb—N (M. Goehring —1955). Solubilitatea diiodurii de plumb în acid iodhidric trece printr-un minim ce corespunde compusului cristalin $HPbI_3 \cdot 5H_2O$. Cu amoniacul lichid se obţine imidura de plumb NHPb. K. B. Yatsimirskii şi A. A. Astasheva (1952) au arătat că se pot forma şi ioni complecşi $[PbI_4]^{2-}$.

Sisteme binare PbX_2 — *halogenuri metalice.* Raportul razelor halogenurilor ia valorile $r_{Cl^-}/r_{F^-} = 1{,}36$Å, $r_{Br^-}/r_{Cl^-} = 1{,}055$ şi $r_{I^-}/r_{Br^-} = 1{,}15$. Acestea arată că clorura şi bromura de plumb, care sînt izomorfe, sînt miscibile în toate proporţiile. Iodura şi bromura nu sînt izomorfe şi formează domenii de miscibilitate pe cînd clorura şi iodura, fluorura şi celelalte halogenuri nu sînt decît slab miscibile şi formează una sau mai multe combinaţii. Pentru studiul acestor sisteme s-au utilizat metoda termică, coprecipitarea, difracţia de raze X, metoda dilatometrică.

În sistemul $PbCl_2$—PbF_2 din diagrama de solidificare se pune în evidenţă existenţa compuşilor PbFCl şi $Pb_5F_8Cl_2$ (C. Sandonnini—1911, I. Delgery —1947). Fluoro-clorura de plumb PbFCl este o pulbere albă care cristalizează în sistemul pătratic. Aceeaşi autori au găsit şi combinaţiile PbFBr şi $Pb_5F_8Br_2$, PbFI şi $Pb_5F_8I_2$. Halogenurile mixte PbFCl, PbFBr au o structură stratificată în care se succed plane de halogenuri şi de metal (L. G. Sillen —1941).

În sistemul PbX_2—LiX s-au indicat compuşii $PbLiCl_5$, $LiPbBr_3 \cdot 4H_2O$, $PbLiI_3$ şi $PbLiI_3 \cdot 4H_2O$. În sistemul PbX_2 — NaX s-au indicat compuşii Pb_2NaCl_5, $PbNaBr_3$, $PbNaI_3$, PbI_4Na_2 şi hidraţii $PbNaI_3$. $4H_20$, PbI_4Na_2. $6H_20$.

Oxihalogenuri de plumb. Se cunosc în special oxicloruri de plumb. În natură se găsesc : matlochitul Pb_2OCl_2, mendipitul $Pb_3O_2Cl_2$, penfielditul Pb_3OCl_4, laurionitul Pb(OH)Cl. Laurionitul are o structură analogă diclorurii de plumb în care plumbul are numărul de coordinaţie nouă (H. Brasseur —1940). Locul unui clor din structura diclorurii de plumb este luat de ionul HO^-.

Au mai fost preparate oxiclorurile : Pb_2OBr_2, $Pb_3O_2Br_2$, Pb_5OBr_2 şi oxiiodurile Pb_2OI_2, Pb(OH)I şi $Pb_3O_2I_2$.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU OXIGENUL

Diagrama sistemului plumb-oxigen este dată în fig. 293. Din diagramă se observă existența unei forme α-PbO ce diferă puțin de la stoechiometrie și o formă β-PbO perfect stoechiometrică.

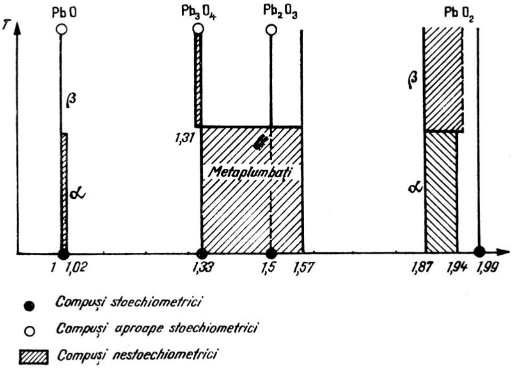


Fig. 293

Ortoplumbatul de plumb sau miniul Pb_3O_4 este aproape stoechiometric, prezintă o formă pătratică. Metaplumbatul de plumb Pb_2O_3 stabil la temperatură ridicată este un compus stoechiometric. La temperatură joasă există metaplumbați nestoechiometrici cu formule între $PbO_{1.33}$ și $PbO_{1.57}$. (E. F a i v r e și T. K a t z —1947). Compoziția PbO_2 nu există, ci există două domenii cu compuși nestoechiometrici cu compoziție apropiată de a dioxidului, unul ce corespunde varietății α stabilă la temperatură joasă și alta β stabilă la temperatură ridicată (R. W e i s s —1959).

Oxidul de plumb PbO. Oxidul de plumb se găsește în natură sub numele de massicot. Se formează prin alterarea ceruzitului și bleineritului. Se obține pe cale uscată prin oxidarea plumbului topit la aer, prin calcinarea oxizilor superiori peste 600°C, prin calcinarea hidroxidului de plumb (II) la 150°C, a azotatului de plumb la 360°C, a carbonatului și oxalatului de plumb la 600°C. Prin tratarea unei sări solubile a plumbului, la fierbere, cu un mic exces de hidroxid de sodiu se obține β-PbO (galben) și cu un mare exces de hidroxid α-PbO (roșu).

Oxidul de plumb este dimorf. La 488,5°C trece din sistemul pătratic în sistemul ortorombic. Forma pătratică sau α-PbO este roșie și forma β-PbO este galbenă. Culoarea depinde de cristalizare și impurități. Formele obținute prin oxidarea plumbului pot fi precizate prin echilibrele :

$$Pb + 1/2O_2\,(\text{aer}) \xrightarrow{250°C} PbO\,(\text{massicot})$$

$$\underset{(\text{massicot})}{PbO} + \underset{(\text{aer})}{O_2} \xrightarrow{450°C} \underset{(\text{miniu})}{Pb_3O_4} \overset{540°C}{\rightleftarrows} \underset{(\text{massicot})}{PbO} \xrightarrow{880°C} PbO\,(\text{lichid}) \xrightarrow{2000°C} \text{disoc.}$$

$$\updownarrow 880°C$$

$$PbO\,(\text{litargă roșie}) \overset{\sim 500°C}{\rightleftarrows} PbO\,(\text{litargă galbenă})$$

Forma β-PbO are o structură stratificată, asemănătoare structurii SnO cu atomii de plumb ocupînd centrul unei piramide pătrate, al cărui vîrf este ocupat de dubletul neparticipant (W. J. Moore și L. Pauling —1941). Fiecare atom de plumb vine în contact numai pe o parte a stratului cu atomii de oxigen așezați într-un plan.

Forma α-PbO diferă puțin de compusul stoechiometric. Din măsurători de densitate Addink (1946) a dedus că rețeaua este incompletă însă n-a putut decide dacă golurile se datoresc plumbului sau oxigenului.

Temperatura de topire a formei β este circa 880°C și cea de fierbere 1472°C. Oxidul de plumb începe să sublime înainte de a se topi. R. N. Mathur și M. B. Nevgi (1936) au distins cele două forme după susceptibilitățile lor magnetice. Datele termodinamice confirmă că α-PbO roșu este mai stabil la temperatura standard decît forma β-PbO galbenă.

Hidrogenul (235°C), carbonul (700°C), oxidul de carbon (600°C), metalele alcaline, calciul, magneziul, aluminiul și cianura de sodiu (750°C) reduc oxidul de plumb la plumb metalic.

Clorul și bromul transformă oxidul de plumb în diclorură și dibromură de plumb. Oxidul de plumb poate fi oxidat într-un curent de aer sau oxigen la o temperatură de peste 400°C la miniu Pb_3O_4.

Oxidul de plumb este un amfoter. Proprietățile bazice sînt mai nete decît cele acide. Se dizolvă în acid clorhidric, bromhidric, iodhidric sulfuric și azotic pentru a forma sărurile de plumb divalent corespunzătoare. Prin fierberea unei soluții de clorură de sodiu cu oxid de plumb se formează hidroxid de sodiu. Sulful și sulfura acidă de amoniu transformă oxidul de plumb în sulfură de plumb.

Sistemele formate din oxid de plumb și alți oxizi pot conține compuși bine definiți, compuși nestoechiometrici, soluții solide sau amestecuri.

În sistemul $PbO-SiO_2$ se observă stări cristaline și stări sticloase. Prin difracție de raze X s-a demonstrat existența compușilor Pb_2SiO_4, $PbSiO_3$ și Pb_4SiO_6. Starea sticloasă pune probleme de vitrificare și de devitrificare. Sticlele binare $PbO-SiO_2$ nu se folosesc cu excepția flintului (SiO_2 : 59,9%, PbO : 49,0% și As_2O_3 : 0,1%).

Amestecurile complexe de oxizi PbO, SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5, K_2O, Na_2O etc. se utilizează în fabricarea cristalului, în ceramică și industria electronică. Sticlele de plumb se utilizează pentru a proteja personalul de radiații, de energiile mari pe care le emit substanțele extrase din reactoare nucleare. Sticlele $PbO-B_2O_3$ ușor fuzibile, se utilizează ca lianți ai dielectricelor condensatorilor ($M^{II}TiO_3$ cu M = Ba, Sr, Ca).

Existența feritelor $PbFe_2O_4$ și $PbFe_{12}O_{19}$ a fost perfect stabilită.

Compușii feroelectrici și antiferoelectrici posedă un schelet de ioni de oxigen care formează un octaedru ale cărui centre sînt ocupate de ioni Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+} etc. Ionii centrali se deplasează sub acțiunea agitației termice. Dacă această agitație face ca centrul de sarcină pozitivă să ocupe statistic o poziție diferită de centrul golului octaedric, se formează un dipol permanent a cărui sarcină pozitivă este situată în centrul statistic al sarcinii pozitive în mișcare și sarcina negativă este constituită de sarcina imagine a sarcinilor pozitive în raport cu centrul octaedrului.

Substanța este feroelectrică dacă dipolii au același sens. Substanța este antiferoelectrică dacă dipolii sînt doi cîte doi de sens opus. Dacă centrele sarcinilor pozitive coincid cu centrul sarcinilor negative adică cu centrul golului, substanța se numește paraelectrică. Starea paraelectrică se găsește peste punctul Curie pe cînd cea fero și antiferoelectrică sub punctul Curie. Dioxidul de titan TiO_2 sub formă de anatas reacționează cu PbO la 350°C, rutilul reacționează la 390°C (A. B e r g s t e i n 1956). Se formează $PbTiO_3$. Metatitanatul de plumb este o substanță feroelectrică. Are punctul Curie la 500°C. Structura metatitanatului de plumb feroelectric este izomorfă cu tipul pseudo-perovskitului pătratic în care cristalizează și $BaTiO_3$ feroelectric. Proprietățile feroelectrice ale titanatului de plumb au fost explicate de G. A. S m o l e n s k i i și N. V. K o z h e v n i k o v a (1951). Variația parametrilor *a* și *c* ai rețelei cristaline a $PbTiO_3$ în funcție de temperatură se observă din fig. 294.

Metazirconatul de plumb $PbZrO_3$ are constanta dielectrică $\varepsilon = 1100$ la 250°C. G. S h i r a n e, E. S a w a g u c h i și T. T a k a g i (1951) au arătat că $PbZrO_3$ este o substanță antiferoelectrică cu punct Curie 230°C. Starea paraelectrică a zirconatului de plumb este cubică, cea antiferoelectrică este ortorombică pseudopatratică.

Metaniobatul de plumb $Pb(NbO_3)_2$ posedă proprietăți dielectrice remarcabile (M. H. F r a n c o m b e și B. L e w i s —1958). La temperatura Curie, acesta reprezintă un maxim al permitivității de 22 700 pe direcțiile [010] și [100] (fig. 295).

Metaniobatul de plumb $Pb(NbO_3)_2$ și metatantalatul de plumb $Pb(TaO_3)_2$ sînt pseudoizomorfi și miscibili în toate proporțiile. Soluțiile solide $Pb(Nb, Ta)_2O_6$ au permitivități cuprinse între permitivitatea $PbNb_2O_6$ și a $PbTa_2O_6$.

Metastanatul de plumb $PbSnO_3$ are o structură de tip perovskit. El posedă proprietăți dielectrice importante cînd conține impurități de

substituţie. Elementele promotoare de feroelectricitate sînt bariul care substituie plumbul, titanul şi zirconiul care substituie staniul (G. A. Smolenskii şi colab. — 1955).

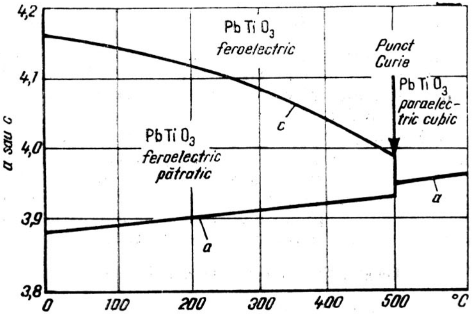


Fig. 294

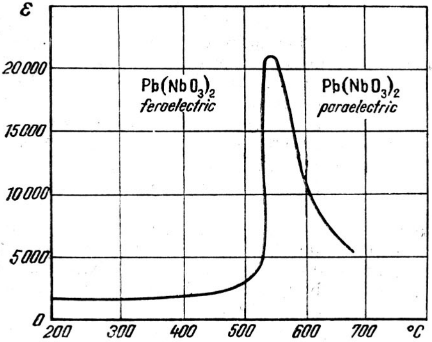


Fig. 295

Litarga este utilizată în industrie în acumulatori, pentru obţinerea unor insecticide, la rafinarea uleiurilor, în ceramică, pentru obţinerea pigmenţilor cu crom etc.

Dioxidul de plumb PbO_2. Se găsește în natură ca plattnerit sub formă de cristale cenușii sau negre cu strălucire metalică. Prin tratarea miniului Pb_3O_4 ($2PbO$, PbO_2 sau Pb^{2+}, Pb^{4+}, $4O^{2-}$) cu acid azotic diluat, la cald precipită ca PbO_2:

$$Pb_3O_4 + 4H_3O^+ + 4NO_3^- = PbO_2 + 2Pb^{2+} + 4NO_3^- + 6H_2O$$

Același rezultat se obține tratînd cu acid acetic concentrat la cald; se formează tetraacetat de plumb. La diluarea soluției, acesta hidrolizează formîndu-se dioxid. Dioxidul de plumb se obține și prin hidroliza altor săruri de plumb tetravalent.

Fluorul reacționează oxidant asupra soluțiilor alcaline de săruri de plumb divalent sau asupra soluțiilor de plumbiți alcalini; clorul sau hipocloritul de sodiu reacționează asupra unei suspensii alcaline calde de $Pb(OH)_2$ sau acetat de plumb, sau asupra unei suspensii de carbonat de plumb (II); bromul și acidul hipocloros asupra unei suspensii de oxid de plumb sau miniu, cu formare de dioxid de plumb.

$$PbO_2^{2-} + ClO^- + H_2O = PbO_2 + Cl^- + 2OH^-$$

Prin electroliza unei soluții neutre sau acide a unei sări de plumb divalent se obține la anod un depozit de dioxid de plumb (Y. Shibasaki — 1950). Prin metodele de mai sus nu se obține un dioxid stoechiometric PbO_2 (R. Weiss — 1959).

Dioxidul de plumb este dimorf. Una dintre forme β-PbO_2 este pătratică (oxidul purice = plattneritul) de tip rutil și cealaltă α-PbO_2 este ortorombică. Forma α-PbO_2 stabilă la temperatură joasă se obține din forma β-PbO_2 prin simplă comprimare (H. Bode și E. Voss — 1956). Din studiul densității macroscopice R. Weiss (1959) a arătat că α-PbO_2 nestoechiometric derivă din PbO_2 stoechiometric prin formarea a cîte patru lacune de oxigen concomitent cu cîte una de plumb.

Densitatea β-PbO_2 este 9,56 g/cm^3 pe cînd a α-$PbO_{1,919}$ este 9,40. Compusul ideal stoechiometric PbO_2 ar avea densitatea 9,80. Dioxidul de plumb este un semiconductor. La 20°C are o conductivitate de 11000 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Forma α-PbO_2 se descompune peste 270°C și trece în metaplumbați nestoechiometrici (410°C—500°C) pentru ca apoi să treacă în PbO. Forma β se descompune peste 400°C, trece în metaplumbați nestoechiometrici (500 — 525°C), apoi în Pb_3O_4 (525 — 600°C) și apoi acesta în PbO (R. Weiss și R. Faivre — 1957).

Peste 140°C hidrogenul reduce dioxidul de plumb. Clorul îl atacă cu formare de diclorură și oxiclorură de plumb. Bromul îl atacă cu formare de oxiclorură. Acidul clorhidric îl dizolvă cu formare de tetraclorură de plumb. Dioxidul de plumb se aprinde cu hidrogen sulfurat cu formare de sulfură de plumb PbS. Cu dioxidul de sulf formează sulfat de plumb. Acidul sulfuric îl atacă cu formare de sulfat. Dioxidul de selen

sau telur reacţionează cu dioxidul de plumb cu formare de selenaţi şi teluraţi de plumb divalent. Dioxidul de plumb este un oxidant puternic :

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}47\ V \text{ la } pH = 0$$

Este redus la plumb de carbon sau de oxidul de carbon. Dioxidul de plumb oxidează un număr mare de substanţe organice. Reacţionează violent cu unele metale (Mo, W, Al, Mg) oxidîndu-le. Cu oxizii anhidri de calciu, stronţiu şi bariu formează plumbaţi.

În soluţie azotică oxidează sărurile de mangan divalent la permanganat :

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \qquad 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Hidroxidul de crom (III) este oxidat la cromat în prezenţa unei baze :

$$2Cr(OH)_3 + 3PbO_2 + 10HO^- = 2CrO_4^{2-} + 3PbO_3^{2-} + 8H_2O$$

Unele din aceste reacţii au aplicaţii analitice.

P l u m b a ţ i i. Dioxidul de plumb are un caracter acid ca şi ceilalţi oxizi analogi din grupă. Se dizolvă în hidroxizii alcalini la $pH = 12-13$ pentru a forma plumbaţi (IV). Plumbaţii (IV) pot fi priviţi ca derivînd de la oxizii hidrataţi neizolaţi : $PbO_2 \cdot H_2O$ sau H_2PbO_3 acid metaplumbic, $PbO_2 \cdot 2H_2O$ sau $Pb(OH)_4$ acid ortoplumbic şi $PbO_2 \cdot 4H_2O$, $H_2[Pb(OH)_6]$ acid hexahidroxoplumbic. Cu oxizii metalelor alcalino-pămîntoase dioxidul de plumb formează plumbaţi (IV) (F. d e C a r l i 1926). S-a preferat să se înlocuiască PbO_2 cu oxidul de plumb datorită instabilităţii primului. Se lucrează în atmosferă de oxigen sau azot deoarece oxizii de azot oxidează plumbul :

$$M(NO_3)_2 + PbO \xrightarrow{700^\circ C} MPbO_3 + 2NO_2 \quad (M = Sr, Ba)$$

G. K a s s n e r (1890) a obţinut ortoplumbatul de calciu Ca_2PbO_4 :

$$2CaCO_3 + PbO + 1/2O_2 = Ca_2PbO_4 + 2CO_2$$

Se cunosc $BaPbO_3$ (structură perovskit), $SrPbO_3$ (perovskit deformat), Ba_2PbO_4 (pătratic), Ca_2PbO_4 (hexagonal), Ca_2PbO_4 (ortorombic pseudo-hexagonal). Din determinarea structurilor acestor compuşi se trage concluzia că ionul central Pb^{4+} nu reuşeşte să formeze cu ionii de oxigen un ion complex cu o individualitate proprie (R. W e i s s —1959).

Ortoplumbatul de calciu este o sursă de oxigen. Prin formarea sa se extrage oxigenul din atmosferă ca şi în procedeul care foloseşte BaO_2 (G. K a s s n e r —1894) :

$$2Ca_2PbO_4 \rightleftharpoons 2PbO + 4CaO + O_2$$

Prin topirea dioxidului de plumb cu hidroxizi alcalini se obţin hexahidroxoplumbaţi ca de ex. $K_2[Pb(OH)_6]$. Acesta este izomorf cu hexahidroxostanatul de potasiu şi hexahidroxoplatinatul de potasiu. Prin încălzire, aceste combinaţii nu se deshidratează ci se descompun :

$$K_2[Pb(OH)_6] = PbO + 2KOH + 2H_2O + 1/2O_2$$

Miniul sau ortoplumbatul de plumb Pb_3O_4. Miniul se găsește în natură ca un produs de alterare al galenei și ceruzitei. Se prepară prin oxidarea la aer sau în oxigen, la 450°C, a oxidului de plumb (massicot).

Pe cale uscată se poate obține miniu prin tratarea unei suspensii de hidroxid de plumb (II) cu pirosulfat de amoniu. Dioxidul de plumb care

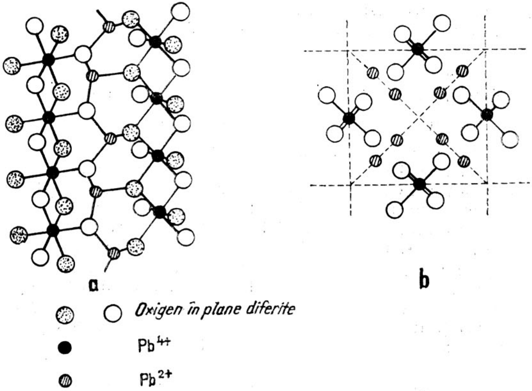


Fig. 296

se mai formează se poate îndepărta prin spălare cu acid acetic diluat, acetat de plumb sau acetat alcalin (J. Milbauer — 1914).

Miniul cristalizează în sistemul pătratic. Structura miniului constă din lanțuri de octaedre $Pb^{IV}O_6$ legate prin laturile opuse. Lanțurile sînt legate între ele prin ionii Pb^{II} cu o coordinare piramidală (fig. 296). În consecință, miniul posedă o rețea tipic ionică formată din Pb^{4+}, Pb^{2+} și O^{2-} (A. Byström și A. Westgren 1943, B. Dickens — 1965). Este o pulbere roșie, insolubilă în apă. Miniul este un compus stoechiometric. Miniul natural are densitatea 9,1 g/cm³. Se descompune sub acțiunea căldurii conform echilibrului:

$$2Pb_3O_4 \overset{565°C}{\rightleftarrows} 6PbO + O_2$$

Peste 230°C hidrogenul reduce miniul. Clorul îl transformă în diclorură de plumb. Dioxidul de plumb îl transformă în sulfat de plumb. Reacționează cu acidul azotic:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Deoarece prezintă o presiune de disociere diferită de a dioxidului rezultă că nu este un amestec. Se consideră că este un plumbat de plumb Pb_2PbO_4, fără a exista grupe PbO_4 în rețea.

Este redus de carbon și oxidul de carbon. Miniul oxidează alcoolul etilic, acidul oxalic etc.

Se utilizează în industria sticlei și a emailurilor, ca vopsea pentru a acoperi fierul și a-l feri de coroziune (H. J. Schuster și J. d'Ans — 1954). Este toxic și există tendința de înlocuire a lui.

Metaplumbatul de plumb Pb_2O_3. Trihidratul $Pb_2(OH)_6$ se obține amestecînd soluții alcaline concentrate de plumbiți și plumbați alcalini. Se mai obține tratînd miniul în soluție acetică cu amoniac. În stare cristalină se obține încălzind la 250°C într-o bombă de oțel un amestec de dioxid de plumb, apă și hidroxid de sodiu (A. Byström —1945).

Metaplumbatul de plumb cristalizează în sistemul monoclinic. Are densitatea 9,925 g/cm³. Se transformă la 360°C în miniu și apoi în oxid de plumb. Soluțiile alcaline și acidul azotic pun în libertate dioxidul de plumb din metaplumbatul de plumb.

M. Le Blanc și E. Ebérius (1932) au preparat metaplumbați de plumb nestoechiometrici prin oxidarea lentă a oxidului de plumb sub presiune redusă sau prin descompunerea termică a dioxidului de plumb.

R. Faivre (1948—1950), M. Siramy (1950), Th. Katz și R. Weiss (1959) au pus la punct metode pentru prepararea metaplumbaților nestoechiometrici pentru toate compozițiile între $PbO_{1,33}(Pb_3O_4)$ și $PbO_{1,57}(Pb_7O_{11})$.

Hidroxidul de plumb (II) $Pb(OH)_2$. M. Pleissner (1907) a obținut hidroxidul de plumb (II) prin acțiunea amoniacului sau a hidroxidului de sodiu asupra acetatului de plumb (II).

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2$$

Precipitarea este totală între $pH = 7,5$ și $pH = 10$. Trebuie filtrat rapid la rece spre a nu se forma $Pb_3O_2(OH)_2$.

M. Domine-Berges (1950) l-a preparat prin electroliza unei soluții alcaline cu anod de plumb sau a unei săFri de plumb.

Hidroxidul de plumb este un amfoter :

$$Pb^{2+} + 2HO^- \rightleftarrows Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbO_2^{2-} + 2H^+$$

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows Pb(OH)^+ + HO^- \qquad K = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$Pb(OH)_2 + H_2O \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^- + H^+ \qquad K = 1 \cdot 10^{-12}$$

În soluție apoasă, există echilibrul :

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows Pb(OH)^+ + (OH)^-$$

Concentrația ionilor Pb^{2+} este practic neglijabilă. Deci hidroxidul $Pb(OH)_2$ este o monobază slabă. Prin măsurarea presiunii de vapori și prin metoda razelor X s-a putut dovedi că hidroxidul de plumb (II) este

o combinaţie chimică definită şi nu este un gel hidratat. Prin calcinare la 145°C pierde apa total. Hidroxidul de plumb ca şi oxidul anhidru se dizolvă în hidroxizii alcalini pentru a forma plumbaţi (II).

Plumbaţii (II) PbO_2^{2-} hidrolizează obţinîndu-se din nou $Pb(OH)_2$. În soluţie apoasă plumbaţii (II) au reacţie alcalină. În exces de hidroxizi alcalini se formează de ex. : $Na_2[Pb(OH)_4]$

COMBINAŢIILE PLUMBULUI CU SULFUL ŞI SELENUL

Sulfura de plumb PbS. Se găseşte în natură ca galenă. Sulfura de plumb se poate obţine direct din elemente în stare de vapori. Pe cale umedă prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o soluţie alcalină, neutră sau slab acidă de sare de plumb, are loc o precipitare completă :

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

În locul hidrogenului sulfurat se pot utiliza : sulfurile alcaline, tioureea, sulfura de amoniu. De mare interes practic este obţinerea sulfurii de plumb sub formă de cristale mari (W. D. L a w s o n 1951) sau pături subţiri (D. M. E v a n s şi H. W i l m a n —1952).

Prin barbotare de hidrogen sulfurat într-o soluţie saturată de diclorură de plumb se formează o cloro-sulfură $PbCl_2 \cdot PbS$, roşie sau galbenă, care cu hidrogen sulfurat trece în sulfură neagră :

$$2PbCl_2 + H_2S = Pb_2Cl_2S + 2HCl$$

$$Pb_2Cl_2S + H_2S = 2PbS + 2HCl$$

Sulfura cvasi amorfă cristalizează în tub închis la 150°C în contact cu o soluţie saturată de hidrogen sulfurat sub presiune (H. d e S e n a r m o n t —1851). Recristalizarea sulfurii de plumb depinde de impurităţi. Evaporînd în vid plumb şi sulf se pot obţine depuneri de sulfură de plumb. Diagrama de cristalizare a sistemului Pb—S se observă în fig. 297.

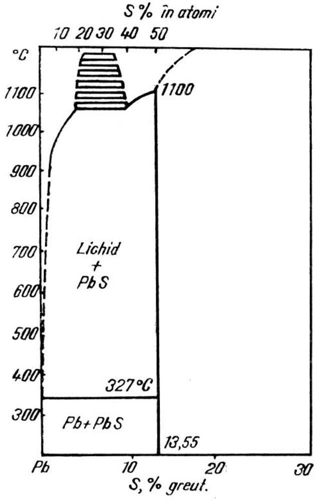


Fig. 297

Galena cristalizează într-o reţea cubică de tip clorură de sodiu. Sulfura de plumb se topeşte la 1100°C. Are densitatea $d = 7{,}58$ g/cm³. Sublimă în absenţa aerului fără descompunere.

Încălzind sulfura de plumb în vapori de sulf sau de plumb se obține o sulfură cu variații de la compoziția ideală și cu proprietăți semiconductoare (J a n B l o e m —1955). Galena pură are o conductivitate de $1,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ la temperatura obișnuită. Conductivitatea celei îmbogățite în sulf sau plumb crește de circa 10^6 ori. Sulfura îmbogățită în sulf se comportă ca un semiconductor de tip p care conține centre acceptoare de electroni constituite de goluri de plumb. Sulfura îmbogățită în plumb funcționează ca un semiconductor de tip n ale căror centre donoare de electroni sînt atomii interstițiali de plumb (J a n B l o e m — 1955). Aceste concluzii s-au dedus din măsurarea puterii termoelectrice în funcție de temperatură și din măsurarea constantei Hall (L. M o r t o n —1947). Rezistivitatea sulfurii de plumb este sensibilă la acțiunea luminii (0,7—7 μ). Acest efect fotoelectric se utilizează în celule fotorezistive. Datorită acestor proprietăți, anumite galene se utilizează ca tranzistori, ca redresori ai curentului alternativ, ca detectori ai undelor radioelectrice, în celulele fotovoltaice. Sulfura de plumb este o substanță greu solubilă cu solubilitatea $0,94 \cdot 10^{-6}$ mol.l^{-1} la 25°C. Se disociază la circa 1700°C. Hidrogenul o reduce la 600°C, conform reacției :

$$PbS + H_2 \rightleftarrows H_2S + Pb$$

Este atacată de clor, brom și iod :

$$2PbS + 3Cl_2 = S_2Cl_2 + 2PbCl_2$$

Acizii clorhidric, bromhidric și iodhidric reacționează cu PbS punînd în libertate hidrogen sulfurat. Galena se oxidează la circa 600—700°C cu formare de sulfat care poate ulterior reacționa cu sulfura nereacționată (B. R e u t e r și R. S t e i n —1954) :

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

Ozonul o transformă în sulfat. Acidul azotic concentrat o oxidează la sulfat de plumb. Metalele mai electropozitive decît plumbul (Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Sn) deplasează plumbul (J. A. S m y t h e — 1951) :

$$M + PbS \rightleftarrows MS + Pb$$

O serie de cloruri ($MgCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, AgCl, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_3$, $AuCl_3$) reacționează cu sulfura de plumb pentru a forma diclorură de plumb. Prin topire cu carbonat de sodiu se formează sulfat de sodiu și plumb.

Sulfura de plumb formează cristale mixte cu selenura de plumb. În sistemul PbS—SnS se formează $PbSnS_2$ (teallit), în sistemul PbS—Sb_2S_3 se formează nouă antimoniați ($PbSb_2S_4$ zinkenit, $Pb_2Sb_2S_5$ jamesonit etc.). În sistemul PbS—Al_2S_3 s-au pus în evidență compușii $Pb_2Al_2S_5$ și $PbAl_2S_4$.

Disulfura de plumb PbS_2. A fost obținută de W. E. Duncan și E. Ott (1931) prin acțiunea sulfului asupra sării de plumb a *sec*-butil-mercaptanului $(CH_3)_2-CH-CH_2SH$ în benzen.

Este atacată de acidul clorhidric:

$$PbS_2 + 2HCl = H_2S_2 + PbCl_2$$

Structura sa corespunde deci unei polisulfuri și nu unei disulfuri a plumbului tetravalent.

Selenura de plumb PbSe. Există în natură sub numele de clausthalit. În sistemul plumb-selen nu se formează decît o combinație PbSe după cum rezultă din analiza termică, microscopie, examenul macroscopic, măsurătorile de densitate și de difracție a razelor X (R. Nozoto și K. Igaki —1955). Selenura de plumb se formează direct din elemente prin topire. Se mai poate obține prin reducerea $PbSeO_4$ în cuptorul electric cu hidrogen sau carbon. Pe cale umedă se obține din hidrogen selenat sau selenură de amoniu cu tetraetil-plumbul în dizolvanți organici.

Este izomorfă cu galena. Se topește la 1076°C. Posedă proprietăți semiconductoare. Straturile subțiri încălzite în vid sînt semiconductori *n* adică cu centre donoare de electroni și cele ce se obțin prin încălzire în vapori de selen sau conțin oxigen sînt semiconductori *p*, adică conțin centri acceptori de electroni (S. J. Silverman și H. Levinstein —1954). Selenura de plumb se utilizează ca tranzistor în diode și triode. Se pot construi celule fotoelectrice utilizînd efectul fotoconductor sau efectul fotovoltaic al selenurii de plumb.

Sulfatul de plumb $PbSO_4$. Se găsește în natură sub numele de anglezit. Se obține prin acțiunea acidului sulfuric asupra plumbului metalic, a unei sări solubile sau asupra hidroxidului, oxidului sau carbonatului de plumb sau prin acțiunea sulfatului de sodiu asupra unei sări solubile de plumb. Sulfatul de plumb se obține prin acțiunea sulfatului de metil sau etil asupra oxidului, halogenurii, sulfurii, carbonatului, azotatului fin pulverizat (R. Lautié — 1947).

Sulfatul de plumb cristalizează în sistemul ortorombic. Peste 885°C trece într-o formă cubică. Celula elementară conține patru molecule $PbSO_4$. Temperatura de topire a sulfatului de plumb este circa 1100°C. Are densitatea 6,2866 g/cm³ la 25°C. Anglezitul este transparent și se prezintă ca niște cristale mari birefringente. Solubilitatea sulfatului de plumb în apă este foarte mică ($0{,}045\ g \cdot l^{-1}$ la 25°C). Produsul de solubilitate este $2 \cdot 10^{-8}$. Sulfatul de plumb se dizolvă în acid clorhidric:

$$PbSO_4 + 2HCl \rightleftarrows PbCl_2 + H_2SO_4$$

Mai ușor se dizolvă în iodura de potasiu cu care formează iodură de plumb și apoi o iodură dublă. Acidul azotic reacționează ca și acidul clorhidric:

$$PbSO_4 + 2HNO_3 \rightleftarrows Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4$$

Sulfatul de plumb se mai dizolvă în hidroxizi alcalini :

$$PbSO_4 + 3NaOH = Na[Pb(OH)_3] + Na_2SO_4$$

În prezenţa ionilor SO_4^{2-} acetatul de potasiu dizolvă sărurile de Pb(II), cu formarea unui complex insolubil $PbK_2(SO_4)_2$ (J. J. Fox — 1909). Sulfatul de plumb are proprietăţi adsorbante. W. G. Khlopin şi W. Kuznetsova (1939) au măsurat adsorbţia radiului pe sulfat de plumb. S-a mai studiat adsorbţia ionilor Pb^{2+}, NO_3^- pe sulfat de plumb. Sulfatul de plumb se descompune între 860 şi 1300°C. Este redus de hidrogen la sulfuri şi plumb metalic. Carbonul reduce sulfatul de plumb la oxid, sulfură sau plumb metalic. Fierul, aluminiul şi zincul reduc sulfatul de plumb.

Se cunoaşte sulfatul dublu $PbK_2(SO_4)_2$ numit palmierit şi $Pb_2K_2(SO_4)_3$; primul stabil pînă la 620°C şi al doilea pînă la 956°C. Se cunosc şi alţi sulfaţi dubli $PbM_2(SO_4)_2$ (M = Na, NH_4, Rb, Tl).

Studiul termic al sistemului $PbO-PbSO_4$ a pus în evidenţă sulfaţii bazici Pb_4SO_7 ($PbSO_4$, 3PbO), Pb_3SO_6, Pb_2SO_5 lunarkit).

Sulfatul bazic de plumb, numit alb de plumb, sublimat, se obţine prăjind galena într-un cuptor în care se controlează admisia aerului. Este folosit ca vopsea. Albul de plumb supersublimat are compoziţia $PbO \cdot 2PbSO_4$, este superior ca putere de albire oricărui alt pigment al plumbului.

Sulfatul de plumb (IV) $Pb(SO_4)_2$. A fost preparat de K. Elbs şi F. Fischer (1900) prin electroliza acidului sulfuric de densitate 1,7—1,8, cu electrozi de plumb. Compartimentul anodic se separă de cel catodic printr-un vas poros. Temperatura nu trebuie să depăşească 30°C pentru a împiedica hidroliza. Din lichidul anodic precipită la răcire $Pb(SO_4)_2$. Are aspectul unei pudre albe microcristalină. Este puţin solubil în acid sulfuric concentrat. Hidrolizează uşor :

$$Pb^{4+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$$

Acidul clorhidric îl transformă în tetraclorură de plumb, acidul acetic în tetraacetat de plumb.

Disulfatul de plumb este un oxidant puternic. El transformă iodul în acid iodic, sărurile de fier (II) în săruri de fier (III). Prin adaos de sulfaţi alcalini în cursul preparării prin electroliză se separă sulfaţi dubli $PbM_2(SO_4)_3$ (M = K, Rb, Cs, NH_4). Aceşti compuşi sînt pulberi galbene cristaline.

COMBINAŢIILE PLUMBULUI CU AZOTUL

G. Berraz (1933) a obţinut azotura de plumb (II) Pb_3N_2 prin pulverizare catodică a plumbului într-un tub cu azot, la presiune redusă.

Azida de plumb (II) $Pb(N_3)_2$. Prin acţiunea acetatului de plumb asupra unei azide alcaline în soluţie apoasă se obţine azida de plumb (A. Stettbacher — 1941).

Azida de plumb este dimorfă : forma α este ortorombică și forma β este monoclinică. Forma β trece în forma α sub acțiunea luminii. Azida de plumb (II) este foarte instabilă după cum arată entalpia standard a α-$Pb(N_3)_2$ care este $\Delta H^\circ = 104{,}3$ kcal/mol. Se descompune sub acțiunea luminii, aerului și vaporilor de apă. Peste 315°C descompunerea are loc cu explozie. Azida de plumb explodează sub acțiunea șocurilor. Sensibilitatea la șoc depinde de puritate. Pentru a mări sensibilitatea la șoc i se adaugă trinitrorezorcinat de plumb.

Cianamida de plumb $PbCN_2$. Se obține prin acțiunea acetatului de plumb (II) asupra unei soluții amoniacale de cianamidă. Formează cristale de culoarea lămîii. Se descompune peste 250°C. Se utilizează ca anticoroziv. În acest caz în urma hidrolizei se formează $Pb(OH)_2$, uree și $(NH_4)_2CO_3$. Are loc deci o acțiune tampon contra soluțiilor cu *p*H mic, care vin în contact cu metalul (D. Costa și C. Bolis-Connella — 1953).

Azida de plumb (IV) $Pb(N_3)_4$. Se obține prin acțiunea acidului azothidric HN_3 asupra Pb_3O_4 sub forma unei soluții roșii. Aceasta se descompune ușor în azidă de plumb (II).

Azotitul de plumb (II) $Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Se poate obține prin reacții de dublu schimb în soluții saturate :

$$PbCl_2 + 2AgNO_3 \rightleftarrows 2AgCl + Pb(NO_3)_2$$

sau prin acțiunea oxidului de azot asupra unei suspensii apoase de dioxid de plumb :

$$PbO_2 + 2NO = Pb(NO_2)_2$$

Azotitul de plumb (II) se mai obține prin acțiunea unui azotit alcalin asupra acetatului de plumb în prezența acetatului de amoniu.

Azotitul de plumb (II) este un compus instabil. Prin încălzire se topește la 470°C și se descompune :

$$Pb(NO_2)_2 = 2NO + 1/2O_2 + PbO$$

În soluție apoasă are loc reacția inversă. Este foarte solubil în apă. Se cunosc azotiți bazici : $Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2 \cdot 3PbO \cdot H_2O$ și azotiți dubli : $K_3Pb_2(NO_2)_7 \cdot H_2O$, $K_2Pb(NO_2)_4 \cdot H_2O$, $CsPb(NO_2)_3 \cdot H_2O$.

Azotatul de plumb (II) $Pb(NO_3)_2$. Se obține prin acțiunea unui exces de acid azotic diluat asupra plumbului metalic, oxidului sau carbonatului de plumb.

Azotatul de plumb izomorf cu cel de calciu, stronțiu și bariu, cristalizează în sistemul cubic. Analiza termogravimetrică a arătat că în cursul descompunerii la aer se formează săruri bazice (A. Nicol — 1948). La 470°C se descompune termic după reacția :

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Azotatul de plumb este foarte solubil în apă (37,34% la 25,02°C). Se disociază slab electrolitic după reacțiile :

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows (PbNO_3)^+ + NO_3^-$$

$$(PbNO_3)^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + NO_3^-$$

Soluțiile de azotat de plumb reacționează cu soluțiile de hidroxizi alcalini și cu amoniacul și formează un amestec de azotați bazici și de oxid. Azotatul de plumb (II) se dizolvă în alcool metilic, etilic, amoniac lichid, piridină. Are proprietăți fotoelastice (S. B h a g a v a n t a m și K. V. K. R a o — 1953).

Se cunosc o serie de azotați bazici, puși în evidență prin metode fizico-chimice : $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2 \cdot 5PbO \cdot H_2O$ etc.

Azotatul de plumb se utilizează ca mordant în industria textilă, ca sursă pentru alte săruri de plumb și în amestecuri explozive.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU FOSFORUL

Din azotat de plumb (II) și fosfură de rubidiu Rb_2P_5 în amoniac lichid R. B o s s u e t și L. H a c k s p i l l (1913) au obținut PbP_5 sub forma unui precipitat negru care se aprinde spontan la aer. Turnînd picătură cu picătură o soluție alcoolică de acetat de plumb într-un vas prin care trece hidrogen fosforat, A. B r u k l (1922) a obținut Pb_3P_2.

Ortofosfații de plumb (II). S-au preparat în laborator ortofosfații : $Pb(H_2PO_4)_2$, $PbHPO_4$ și $Pb_3(PO_4)_2$.

Fosfatul monoacid de plumb $PbHPO_4$ există în natură ca monetit. Se obține prin acțiunea acidului fosforic 25% asupra azotatului de plumb. Se obține și prin acțiunea fosfatului monoacid de sodiu asupra azotatului de plumb. Are aspectul unor cristale albe monoclinice. Prin calcinare la aer se transformă în pirofosfat de plumb. Este puțin solubil în apă. Prin fierbere în apă se transformă în fosfat neutru de plumb :

$$3PbHPO_4 \rightleftarrows Pb_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$$

Difosfatul triplumbic sau fosfatul neutru de plumb (II) se obține prin dublă descompunere :

$$2Na_2HPO_4 + 3Pb(CH_3CO_2)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + 2HOOCCH_3 + 4NaCO_2CH_3$$

S-a mai obținut pe baza reacției :

$$3PbCl_2 + 2Na_2HPO_4 \rightleftarrows Pb_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$$

Fosfatul neutru de plumb se topește la 1104°C. Se dizolvă în apă în cantitate de $1{,}35 \cdot 10^{-4} g \cdot l^{-1}$, la 20°C.

Fosfatul neutru de plumb formează compuși izomorfi cu apatitele de calciu cu formula : $3[Pb_3(PO_4)_2]$. $[X_2Pb]$ (X = F, Cl, Br, I, OH). Studiind

diagrama de topire a sistemului $PbCl_2-Pb_3(PO_4)_2$ M. Amadori (1919) a pus în evidență compusul $3Pb_3(PO_4)_2PbCl_2$ care există în natură ca pyromorfit. Apatitele de plumb formează o familie cristalografică omogenă. Ionii de halogen sau de hidroxil se așează într-un schelet practic invariabil de ioni Pb^{2+} și anioni $(PO_4)^{3-}$.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU ARSENUL

Diarsenura de triplumb Pb_3As_2 se obține prin acțiunea unei soluții de acetat de plumb asupra hidrogenului arsenat. Acidul acetic se neutralizează cu amoniac (A. Brukl—1923). Este un compus foarte instabil.

Se cunosc ortoarsenitul $Pb_3(AsO_3)_2$, piroarsenit $Pb_2(As_2O_5)$ și metaarsenit de plumb $PbAs_2O_4$.

Ortoarsenitul de plumb $Pb_3(AsO_3)_2$ a fost preparat prin acțiunea unui arsenit alcalin asupra unei soluții alcaline a unei sări de plumb. Uscat are o culoare cenușie-neagră. Se descompune la 250°—300°C.

Metaarsenitul de plumb se obține prin acțiunea unei sări neutre de plumb asupra metaarsenitului de potasiu.

Se utilizează în fotografie, fotometrie, actinometrie ca agent sensibil la lumină.

Se cunosc: un metaarsenat $Pb(AsO_3)_2$, piroarsenat $Pb_2As_2O_7$ și ortoarsenații: $Pb(AsO_4H_2)_2 \cdot 2HO$, $PbHAsO_4$, $Pb_3(AsO_4)_2$.

Ortoarsenații de plumb. Arsenatul monoacid de plumb $PbHAsO_4$ se găsește în natură ca schultenit. Se obține prin acțiunea acidului arsenic asupra plumbului metalic sau asupra unei soluții calde de azotat de plumb acidulată cu acid azotic (A. De Schulten—1904).

Arsenatul monoacid de plumb cristalizează în sistemul monoclinic. Este foarte solubil în apă. Se utilizează ca insecticid. Arde frunzele verzi deoarece prin hidroliză formează acid arsenic care le atacă:

$$5PbHAsO_4 + H_2O \rightleftarrows Pb_4Pb(OH)(AsO_4)_3 + 2H_3AsO_4$$

Arsenatul neutru de plumb se pare că nu s-a preparat în stare pură, spre deosebire de compușii de adiție ai acestuia cu halogenurile de plumb de tipul apatitelor $3[Pb_3(AsO_4)_2].[PbX_2]$ (X = halogen) care sînt mai bine cunoscute.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU CARBONUL

Carbonatul de plumb (II) $PbCO_3$. Există în natură sub formă de ceruzit. Se poate prepara prin acțiunea unei soluții de carbonat de sodiu asupra unei soluții de azotat sau acetat de plumb sau asupra unei suspensii de clorură, bromură sau chiar sulfat de plumb. Se lucrează la rece pentru a

împiedica formarea carbonatului bazic. Dacă la o soluție de carbonat de amoniu saturată cu dioxid de carbon se adaugă o soluție de acetat de plumb, precipită carbonatul de plumb (M. Pleissner—1907). Se poate obține prin electroliza unei soluții de $KHCO_3$ sau $(NH_4)_2CO_3$ cu electrode de plumb (J. Byrne—1930).

Ceruzitul este ortorombic la fel ca și aragonitul $CaCO_3$, stronționitul $SrCO_3$ și witheritul $BaCO_3$. Ceruzitul se descompune termic. Analiza termică diferențială pune în evidență existența a maximum trei carbonați bazici care se formează în funcție de viteza de încălzire (G. A. Collins și A. G. Swan—1954).

Carbonatul de plumb este foarte puțin solubil în apă. Produsul de solubilitate este $3{,}3 \cdot 10^{-14}$. Se dizolvă în acizi slabi. Cu carbonatul de sodiu formează o sare dublă $Pb_2Na(OH)(CO_3)_2$. Încălzind în tub închis la 180°C carbonatul de plumb cu clorură sau bromură de plumb în prezența apei se formează $Pb_2Cl_2CO_3$ sau $Pb_2Br_2CO_3$. Prima se găsește în natură sub numele de fosgenit. Amîndouă aceste combinații cristalizează în sistemul pătratic.

Dintre carbonații bazici de plumb se cunoaște hidroceruzitul sau ceruza sau albul de plumb, de compoziție $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$. Se poate prepara plecînd de la plumb, oxid de plumb, hidroxid de plumb (II) sau carbonat de plumb neutru :

$$PbO + H_2O = Pb(OH)_2$$

$$3Pb(OH)_2 + 2CO_2 = Pb(OH)_2 . 2PbCO_3 + 2H_2O$$

Dioxidul de carbon se obține din procese de fermentație în procedeul olandez și prin arderea cocsului în procedeul Carter. Procedeul olandez constă în atacul plăcilor de plumb de către vaporii de acid acetic în prezența dioxidului de carbon. Se formează $Pb(CH_3COO)_2 . 2Pb(OH)_2$ care cu dioxid de carbon formează ceruză. Este solubilă în apă. Cu dioxidul de carbon din natură se transformă în carbonat neutru. Cu hidrogenul sulfurat se înnegrește cînd se utilizează ca vopsea albă.

Formiatul de plumb $Pb(HCO_2)_2$ se obține prin acțiunea acidului formic asupra oxidului, carbonatului neutru sau carbonatului bazic de plumb. Se descompune termic conform reacțiilor :

$$Pb(HCO_2)_2 \xrightarrow{240-260°C} PbO + CO_2 + CH_2O$$

$$Pb(HCO_2)_2 \xrightarrow{> 260°C} Pb + 2CO_2 + H_2$$

Acetatul de plumb $Pb(CH_3CO_2)_2$ se obține prin acțiunea acidului acetic asupra plumbului sau a oxidului de plumb. Se mai obține prin dublu schimb între acetat de calciu și azotat de plumb (Multosel—1935). Se cunoaște în stare anhidră ca tri- și ca decahidrat. Pe lîngă disocierea normală în două trepte, în soluție, s-au mai pus în evidență ionii complecși $[Pb(C_2H_3O_2)_3]^-$ și $[Pb(C_2H_5O_2)_4]^{2-}$ (V. F. Toropova și

F. M. Batyrshina—1949). Prin acţiunea acidului acetic glacial asupra miniului sau mai bine asupra dioxidului de plumb de obţine acetatul de plumb tetravalent $Pb(CH_3COO)_4$ (H. Mendel—1940). Se utilizează ca oxidant în chimia organică.

Oxalatul de plumb se prepară printr-o reacţie de dublu schimb :

$$(NH_4)_2C_2O_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbC_2O_4 + 2NH_4(C_2H_3O_2)$$

Prin descompunere termică a oxalatului se formează metaplumbaţi nestoechiometrici de compoziţie $PbO_{1,33}-PbO_{1,57}$.

COMBINAŢIILE ORGANO-METALICE ALE PLUMBULUI

Se cunosc combinaţii organoplumbice de tipul R_4Pb unde radicalul R este alifatic sau aromatic. Cei patru radicali pot fi identici sau diferiţi. Se cunoaşte un număr mai mic de compuşi diplumbici $R_3Pb-PbR_3$. Se cunosc compuşi ionici ai plumbului tetravalent R_3PbM şi R_2PbM_2 unde M este un metal. Există un număr mai mic de compuşi organoplumbici ai plumbului divalent.

Compuşi monoplumbici de tip R_4Pb. Cîteva din metodele de preparare pot fi sugerate de reacţiile :

$$4RMgX + 2PbCl_2 = R_4Pb + Pb + 2MgX_2 + 2MgCl_2$$

$$3RLi + RI + PbCl_2 = R_4Pb + 2LiCl + LiI$$

$$Pb + 4C_2H_5I + 2Zn + 8NaOH = (C_2H_5)_4Pb + 4NaI + 2Na_2ZnO_2 + 4H_2O$$

Tetraetil-plumbul $Pb(C_2H_5)_4$ se utilizează în industria petrolieră pentru a obţine benzine cu proprietăţi de ardere mai bune. Din cauza toxicităţii tetraetil-plumbului benzina se amestecă cu acesta în rafinării.

Tetraetil-plumbul este un compus covalent, lichid la temperatura obişnuită cu punct de fierbere de 202°C (J. P. Nicherson—1954). Procesul industrial de fabricare se bazează pe reacţia aliajului PbNa cu clorura de etil la presiune şi temperatură convenabile :

$$4PbNa + 4C_2H_5Cl = Pb(C_2H_5]_4 + 4NaCl + 3Pb$$

Un aliaj PbNa cu 20—22% Na reacţionează cu sulfatul sau fosfatul de etil pentru a forma tetraetil-plumb la 110—150°C (H. Shapiro şi F. T. Krohn—1954).

Compuşii tetraalchilici sînt lichide stabile cu excepţia tetrametilplumbului care poate exploda la distilare. Compuşii tetraarilici sînt solizi, solubili în dizolvanţi organici. Au structură tetraedrică. Aceşti compuşi sînt stabili la aer şi insolubili în apă. Nu sînt atacaţi de baze şi uneori nici de acizi. Legătura Pb—C din aceşti compuşi se poate rupe cu formarea unor compuşi ionici :

$$R_4Pb + X_2 = R_3PbX + RX$$

$$R_4Pb + HX = R_3PbH + RX$$

Compuşii monoplumbici pot reacţiona cu formare de radicali liberi (F. A. Paneth şi colab.—1929—1931). De exemplu reacţia :

$$R_4Pb + 2Na + NH_3 = R_3PbNa + RH + NaNH_2$$

în amoniac lichid se explică numai prin intermediul radicalilor liberi.

Compuşi diplumbici de tip $R_3Pb-PbR_3$. Metodele principale de preparare se bazează pe reacţiile :

$$3PbCl_2 + 6RMgX = R_3PbPbR_3 + Pb + 3MgCl_2 + 3MgX_2$$

$$2R_3PbI + 2Na = R_3PbPbR_3 + 2NaI$$

Hexaalchil-diplumbaţii sînt lichide instabile pe cînd hexaaril-diplumbaţii sînt solide cristaline. Din cauza fragilităţii legăturii $Pb-Pb$ se disociază în soluţie şi se disociază termic :

$$2R_3PbPbR_3 = 3R_4Pb + Pb$$

Compuşi ionici. Un radical sau doi din compusul R_4Pb poate fi înlocuit cu halogeni sau metale. Se pot utiliza halogenii sau acizii halogenaţi :

$$R_4Pb + X_2 = R_3PbX + RX$$

$$R_3PbX + X_2 = R_2PbX_2 + RX$$

În afară de halogeni, anionul poate fi OH^-,CN^-,$CH_3CO_2^-$,SO_4^{2-},CO_3^{2-} HCO_2^-, S^{2-}. Aceşti compuşi sînt solubili în apă. Momentele de dipol confirmă caracterul dipolar. Reacţionează între ei cu redistribuirea legăturilor :

$$(C_6H_5)_3PbX + (C_6H_5)_3PbX \rightleftharpoons (C_6H_5)_2\,PbX_2 + (C_6H_5)_4Pb$$

Compuşii ionici în care un metal substituie halogenii se obţin prin reacţiile :

$$R_4Pb + 2Na + NH_3 = R_3PbNa + RH + NaNH_2$$

$$3C_6H_5Li + PbCl_2 \xrightarrow{eter} (C_6H_5)_3\,PbLi + 2LiCl$$

Compuşii care conţin ioni R_3Pb^- şi R_2Pb^{2-} nu au fost izolaţi din cauza reactivităţii lor. Ionul R_3Pb^- este un reactiv nucleofil energic.

BIBLIOGRAFIE

BAILAR, J. C. Jr., BUSCH, D.H. *The Chemistry of the Coordination Compounds.* New-York, Reinhold Publishing Corporation, 1956.

BASOLO, F., PEARSON, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions,* New York, John Wiley & Sons Inc., 1958.

COTTON, F. A., WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry,* New York, London, Interscience Publishers, 1962.

COTTON, F.A. *Progress in Inorganic Chemistry,* Interscience Publishers, vol. I-VIII New York, John Wiley & Sons INC, 1959–1967.

DURRANT, P. J., DURRANT, B. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry,* London and Beccles Longmans, 1962.

FABER, E. *Great Chemists.* New York, London, Interscience Publishers, 1961.

FERRARI, A. *Trattato di chimica generale ed inorganica,* Ed. III. Bologna, Patron R., 1965.

GALLAIS, F. *Chimie minérale théorique et expérimentale,* Paris, Masson et C^ie^, 1950.

GMELIN, J. F., *Handbuch der anorganischen Chemie 8 Aufgabe,* Verlag Chemie GmbH 694 Weinheim/Bergstr.

HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie,* Berlin, 1956.

HÜCKEL, W. *Anorganische Chemie,* Ed. V. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K-G 1952.

JOLLY, W. L. *The Chemistry of the Non-Metals,* New Jersey, Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, 1966.

LEWIS, J., WILKINS, R. G. *Modern Coordination Chemistry.* New York, Interscience, 1960.

MELLOR, J. W. A. *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. I, II, VI – X, London, Longmans, Green and Co, 1952.

NÁRAY SZABÓ ISTVÁN. *Anorganische Chemie,* vol. I, 1958, II, 1962, III 1963, Budapest, Akadémiai Kiadó.

NENIȚESCU, C. D. *Chimie generală,* București, Editura tehnică 1963

NICKLESS, G. (Editor) *Inorganic Sulphur Chemistry,* Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1968.

ORVILLE-THOMAS, W. J. *The structure of small molecules,* Amsterdam, London, New York, Elsevier Publishing Company, 1966.

PACAULT, A. *Les carbones.* vol. I, II Paris, Masson et C^ie^, 1965.

PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale* tome I, VIII 1968, X, XI 1958, XIII 1961, XVI, Paris, Masson et C^ie^.

PAULING, L. *General Chemistry,* Ed. 2 San Francisco, W.H. Freeman, 1953.

PETROVANU, M., HERȘCOVICI, M. *Istoria chimiei,* București, Editura didactică și pedagogică, 1967.

REMY, H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* 11 Aufgabe I, II, Band, Leipzig, Akademische Verlag Geest, 1955.

SNEED, M. C., BRASTED, R. C. *Comprehensine Inorganic Chemistry,* vol. III 1954, V 1956, VI 1957, VII 1958, VIII 1961 D. Van Nostrand Company, Inc Princeton, New Jersey.

SOLACOLU, S. *Chimia fizică a silicaților tehnici,* București, Editura tehnică, 1968.

SPACU, P. *Curs de chimie anorganică* (litografiat), București, 1950.

STACEY, M., TATLOW, J.C., SHARPE, A.G. *Advances in Fluorine Chemistry,* vol. I-IV. London, Butterworths, 1959–1965.

TRZEBIATOWSKI, W. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (trad. din l. polonă, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1963.

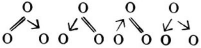
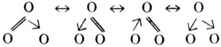
WELLS, A. F. *Structural Inorganic Chemistry,* Oxford at the Clarendon Press, 1962.

* * * Inorganic Syntheses vol. I-XI, McGraw-Hill Book Company Inc. 1945–1968.

Bun de tipar 29.05.1972. Coli de tipar 71. Tiraj 9.000+ 140 exemplare legate. C.Z. 546.

Întreprinderea poligrafică „INFORMAȚIA"
Str. Brezoianu nr. 23—25, București, c. 1533.

ERATĂ

Nr. crt.	Pag.	Rînd	În loc de	Se va citi
1	233	9 s	··· sau $M_5[I(MoO)_6]$	···· sau $M_5[I(MoO_4)_6]$
2	306	1 j	 sau ··· → ···	 sau ·· ↔ ···
3	381	tabel 3 j	$1{,}12.10^{-5}$	$1{,}12.10^{-15}$
4	393	17 j	de sulfuri	de sulfani
5	438	3 j	··· ⇄ ··· ⇄ ··· ⇄	··· ↔ ··· ↔ ··· ↔
6	462	9 j	$\cdots\left\{\begin{array}{l}\cdots\cdots\cdots\\ \xrightarrow[\text{sol}]{Ag^+} S^{x2-} + SO_3^{2-}\end{array}\right.$	$\cdots\left\{\begin{array}{l}\cdots\cdots\cdots\\ \xrightarrow[\text{sol}]{Ag^+} S^{x2-} + SO_4^{2-}\end{array}\right.$
7	477	7 s	sale, cu o soluție ····	sale.
8	509	7 s	a b c d e f	———
9	653	2 s	$(NO_2^+)\ (NO_3^-)$.	$(NO^+)\ (NO_3^-)$.
10	669	19 j	$CO\ (NO)\ (CO_3)$	$CO\ (NO)\ (CO)_3$
11	749	15 j	:P::P: :P::	:P:P: :P:
12	755	11 j	(Al, Fe, Cl, ····	(Al, Fe, Tl, ····
13	812	1 j	R — P — ··· (cu legătură verticală sub R)	R — O — P — ··· (cu legătură verticală sub R)
14	872	8 s	$\cdots = H_2O = R - \cdots$	$\cdots = H_2O + R - \cdots$
15	872	10 s	$\cdots + H_2O + 2Hg + \cdots$	$\cdots + H_2O = 2Hg + \cdots$
16	968	14 j	··· — 1000°C ···	··· — 100°C ···
17	1114	13 s	și $M[PbF_4]$	și $M[PbF_5]$

Lei 66